

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique
Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des sciences et de la technologie

Département de Chimie



Mémoire de Master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie inorganique et environnement

Thème

Etude de la rétention de l'Eu³⁺ et du rose Bengale par du charbon actif

Présenté par : Hamamou Fatima

Soutenu le 01/07/2013

Devant le jury composé de :

M ^{me} Zaoui Fatiha	Présidente	M.C.B	U. Saida
M ^{me} Miloudi Safia	Examinatrice	M.A.A	U. Saida
M ^{me} Kourat Oumeria	Examinatrice	M.A.A	U. Saida
M ^r Kaid Mhamed	Rapporteur	M.C.A	U. Saida

Promotion:2012/2013

Remerciements

Je remercie dieu de m'avoir donnée le courage et la patience d'achever ce travail.

Mes encadreurs M^r Kaid M et M^{me} Brahim N pour leurs aides précieuses et leurs bienveillances durant de longs mois de travail qu'ils m'ont si généreusement consacré.

Je remercie vivement Mme Zaoui Fatiha qui a bien venue me faire de présider le jury.

Mes vifs remerciement vont à mesdames Kourat Oumria et Miloudi Safia d'avoir accepté de juger ce modeste travail.

Je tiens fermement à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, à savoir :

Mes professeurs, les membres de notre administration ainsi que les membres de notre département pour m'avoir enseignée et mis à disposition tout les moyens pour réussir.

Que toutes les personnes citées ci-dessus puissent trouver ici le témoignage de mes salutations les plus distinguées et respectueuses.



Fatima

DEDICACE

*Aux êtres les plus chers à mon cœur dans ce monde, mon père
et ma mère.*

Je dédie également ce travail :

A mes frères, mes sœurs.

A toute les familles HEMAMOU, grands et petits.

A ma chère amie Nassir

*A toute la promotion de 2^{eme} année Master en Chimie
Inorganique et Environnement 2012/2013*

A tous ceux qui me sont chers.



FATIMA

Liste des abréviations

UV/VIS : Spectrophotométrie Visible

R : Rendement d'extraction

m : masse de charbon actif

M_w : masse molaire

Abs_i : l'absorbance initiale

Abs_f : l'absorbance finale

ε : Coefficient d'extinction molaire

Az III : Arsénazo III

q_e : Capacité de rétention équilibre

q_t : Capacité de rétention à un temps

C_e : Concentration initiale en Eu (III)

q_m : Capacité de sorption

K_d : Coefficient de partage

R : Constante des gaz parfaits

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau (III.1): Propriétés physiques et chimiques du Solvent Red 48, de son sel de sodium et d'un analogue structural	18-19-20
Tableau (III.2): Structures du Solvent Red 48, de la phloxine B (son sel de sodium) et du rose Bengale (autre analogue structural)	21
Tableau (IV.1): Sensibilité de détermination des complexes d'Arsénazo III	31

Partie expérimentale

Tableau (II.1): Paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion d'Europium par le charbon actif	48
--	----

Liste des figures

Partie théorique

Figure (I.1) : Concept du criblage moléculaire dans les micropores	3
Figure (III.1) : Structure du Rose Bengale	17
Figure (IV.1) : Spectrophotomètre UV/V	25
Figure (IV.2) : Schéma fonctionnel d'une spectrophotométrie	26
Figure (IV.3) : Domaine de validité de la loi de Beer Lambert	28
Figure (IV.4) : Structure de l'arsénazo (III)	29
Figure (IV.5) : Groupements fonctionnels responsables de la complexation	30
Figure (IV.6): Spectres d'absorptions de l'Arsénazo III (1) et de son complexe avec Ce^{3+} (2)	31

Partie expérimentale

Figure (II.1): Courbe d'étalonnage de l'Europium(III).	35
Figure (II.2) : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)	36
Figure (II.3): Effet de la dose de charbon actif sur l'adsorption d'Europium ($V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)	37
Figure (II.4) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)	38
Figure (II.5) : Effet du pH de milieu sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$)	39
Figure (II.6): Effet de la température sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $pH=6,25$)	40
Figure (II.7): Effet de la concentration du cation sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)	41
Figure (II.8): Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)	41
Figure (II.9): Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'Europium par le charbon actif	42

LISTE DES FIGURES

Figure (II.10): Courbe du deuxième ordre pour l'extraction de l'Europium(III) par le charbon actif	43
Figure (II.11) : Courbe dés-extraction de l'euporium par charbon actif ($m=0,2g$, $T=60C^{\circ}$, Vitesse forte)	44
Figure (II.12) : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du l'Europium par charbon actif ($m=0,2g$, $V=10ml$; $pH=6,25$; $T=25C^{\circ}$)	45
Figure (II.13): Isotherme de Langmuir pour l'extraction de l'Europium	45
Figure (II.14): Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'Europium	46
Figure(II.15) Evolution de $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de l'Europium.	47
Figure (III.1): Courbe d'étalonnage de Rose Bengale	49
Figure (III.2) : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,28$)	50
Figure (III.3): Effet de la dose de charbon actif sur l'adsorption du Rose Bengale ($V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,28$)	51
Figure (III.4) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,28$)	51
Figure (III.5) : Effet du pH de milieu sur l'adsorption de Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$)	52
Figure (III.6): Effet de la température sur l'adsorption de Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $pH=6,28$)	53
Figure (III.7): Effet de la concentration du cation sur l'adsorption de Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,28$)	54
Figure (III.8): Effet de la force ionique sur l'adsorption de Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,28$)	54
Figure (III.9) : Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de Rose Bengale par le charbon actif	55
Figure (III.10): Courbe du deuxième ordre pour l'extraction de Rose Bengale) par le charbon actif	56
Figure (III.11): Isotherme de Langmuir pour l'extraction de Rose Bengale	57
Figure (III.12): Isotherme de Freundlich pour l'extraction de Rose Bengale	57

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Charbon actif

I- Revue bibliographique sur le Charbon actif

I-1 Les adsorbants industriels	2
I-1-1 Le noir animal	2
I-1-2 Argiles et terres décolorantes	2
I-1-3 Charbon actif	2
I-1-3-1 Structure poreuse du charbon actif	3
I-1-3-2 Composition du charbon actif	4
I-1-3-2-1 charbon actif en granulé (CAG)	4
I-1-3-2-1-1 Utilisation du charbon actif granulé	4
I-1-3-2-1-2 Avantages du charbon actif granulé	5
I-1-3-2-1-3 Inconvénients du charbon actif granulé	5
I-1-3-2-2 Charbon actif en poudre (CAP)	5
I-1-3-2-2-1 Utilisation du charbon actif en poudre	5
I-1-3-2-2-2 Avantages	6
I-1-3-2-2-3 Inconvénients	6
I-1-3-3 Méthodes de préparation du charbon actif	6
I-1-3-3-1 L'activation	6
I-1-3-3-1-1 L'activation physique	6

I-1-3-3-1-2 L'activation chimique	7
I-1-3-3-2 La pyrolyse	7
I-1-3-4 Propriétés physico-chimiques du charbon actif	8
a) - La dureté	8
b) - La densité	8
c) - Le pH	8

Chapitre II : L'adsorption

II- Revue bibliographique sur L'adsorption

II -1 Définition	9
II-2 Principe	9
II-3 Différents types d'adsorption	9
II -3-1 Adsorption physique « physisorption ».....	10
II -3-2 Adsorption chimique « chimisorption »	10
II- 4 Facteurs influençant l'adsorption	11
II- 4 -1 Concentration	11
II- 4 -2 Vitesse d'adsorption	11
II- 4 -3 Température et pH de la solution	11
II- 4 -4 Nature de l'adsorbant	11
II- 4 -5 La nature de l'adsorbat	12
II- 5 Les isothermes d'adsorption	12
II -5-1 Isotherme de Freundlich	12
II -5-2 Isotherme de Langmuir	13

Chapitre III : Polluants

III-1 Revue bibliographique sur l'Europium

III-1-1 Historique	14
III-1-2 Caractéristiques	14
III-1-3 Abondance	14
III-1-4 Applications	14
III-1-5 Effets sur la santé	15
III-1-6 Impact sur l'environnement	15

III-2 Revue bibliographique sur le Rose Bengale

III-2-1 Introduction	16
III-2-2 Historique	16
III-2-3 Définition du Rose Bengale.....	16
III-2-4 Domaine d'utilisation	17
III-2-5 Principe	17
III-2-6 Propriétés physiques et chimiques	17
III-2-7 Caractérisation des risques pour l'environnement	22
III-2-8 Caractérisation du risque pour la santé humaine	22

Chapitre IV : La Spectrophotométrie et Arsénazo

IV-1 Revue bibliographique sur La Spectrophotométrie

IV-1 LA SPECTROPHOTOMETRIE

IV-1-1 Généralités	24
IV-1-2 Spectrophotomètre	24
IV-1-3 Principe	25
IV-1-4 Loi d'absorption.....	26
❖ Loi de BEER-LAMBERT	26
a) Définition	26

b) Principe.....	27
c) Domaine de l'ultraviolet et du visible	27
d) Conditions de validité de la loi de BEER-LAMBERT	27
IV-1-5 Les avantages de l'analyse spectrophotométrique	28
IV-1-6 Erreurs et précautions à prendre pour les éviter	28

IV-2 Revue bibliographique sur L'Arsénazo

IV-2-1 Introduction	29
IV-2-2 Propriétés de l'Arsénazo III	30
IV-2-3 La coloration de l'arsénazo (III)	30

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I : Matériels et Produit

I-1 Introduction	32
I-2 Produits chimiques utilisés	33
I-3 Appareils et verreries utilisés	33
I-4 Préparation des produits	33
I-4-1 Préparation de la solution d'arsénazo (III) à 10^{-4} mol/L	33
I-4-2 Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 3.2$	33
a. Préparation d'une solution CH_3COOH à 0,1 M	33
b. Préparation d'une solution CH_3COONa à 0,1 M	34
I-4-3 Préparation d'une solution d'euporium 10^{-4} mol/L	34
I-4-4 Préparation de la solution mère de Rose Bengale à 10^{-3} mol/L	34
I-4-5 Préparation des solutions filles	34

Chapitre II : Extraction de l'Europium

II-1 Extraction de l'Europium(III)	35
II-2 Etude paramétrique	36

II-2-1 Détermination du temps d'équilibre de l'Europium.....	36
II-2-2 Effet de la quantité du support	37
II-2-3 Effet de la vitesse d'agitation	38
II-2-4 Effet du pH sur l'adsorption de l'Europium	38
II-2-5 Effet de la température	39
II-2-6 Effet de la concentration du cation	40
II-2-7 Effet de la force ionique	41
II-3 Modèle cinétique	42
II-3-1 Modèle du pseudo premier ordre	42
II-3-2 Modèle du deuxième ordre	43
II-4 Desextraction de l'Europium par charbon actif.....	43
II-5 Isotherme d'adsorption de l'Europium (III) sur le charbon actif	44
II-5-1 Isotherme de Langmuir	45
II-5-2 Isotherme de Freundlich	46
II-6 Etude thermodynamique	46

Chapitre III : Adsorption du Rose Bengale

III-1 Adsorption du Rose Bengale	49
III-2 Etude paramétrique	49
III-2-1 Détermination du temps d'équilibre de Rose Bengale	49
III-2-2 Effet de la quantité du support	51
III-2-3 Effet de la vitesse d'agitation	51
III-2-4 Effet du pH sur l'adsorption de Rose Bengale	52
III-2-5 Effet de la température	52
III-2-6 Effet de la concentration du cation	53

III-2-7 Effet de la force ionique	54
III-3 Modèle cinétique	55
III-3-1 Modèle du pseudo premier ordre	55
III-3-2 Modèle du deuxième ordre	55
III-4 Isotherme d'adsorption de Rose Bengale sur le charbon actif	56
III-4-1 Isotherme de Langmuir	56
III-4-2 Isotherme de Freundlich	57
Conclusion générale	58

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis la nuit des temps, et ce tout au long de son interminable prélude à la civilisation, l'homme a dû rejeter, contaminer et souiller les écosystèmes. Mais dès lors, l'environnement n'avait connu d'importantes dégradations. Ce n'est qu'en ce dernier siècle, avec la révolution industrielle et les différentes guerres que le monde ait subi, que la pollution connut une vraie apogée.

En terme général, la pollution désigne tout changement physique ou chimique des écosystèmes affectant négativement la santé humaine et d'autres organismes. Elle est présente dans divers endroits dont le sol, l'air et l'eau. Elle provient des activités domestiques, agricoles et industrielles.

Les conséquences de la pollution sur l'environnement peuvent être très lourdes et se traduisent par l'effet de serre, les pluies acides, la dégradation de couche d'ozone, ainsi sur la végétation entraînant des actions agressives pouvant entraîner des maladies, voire la mort des végétaux. Le plus grave réside dans l'impact sur la santé humaine, entraînant des maladies respiratoires chroniques, divers syndromes toxiques, asthme-allergie, irritations bronchopulmonaires ect ...

Les remèdes de la pollution peuvent variés et l'on peut citer: la préconcentration qui consiste en l'oxydation thermique récupératrice des effluents à traiter sur une masse adsorbante (charbon actif, polymère adsorbant...). L'extraction qui est une méthode très efficace et répandue dans l'industrie de traitement et qui consiste à récupérer (extraire) les métaux, en particulier, sur une résine, polymère absorbant ou charbon actif. Nous pouvons ainsi citer l'extraction liquide-liquide, liquide-solide, l'extraction sur phase solide, précipitation, nanofiltration.....[1-5]

L'objectif de ce travail consiste en une étude d'extraction liquide-solide de l'ion Europium (III) et du Rose Bengale. Pour cela, nous avons utilisé comme phase solide (extractant) un charbon actif commercial.

Ce travail s'articule autour de deux parties :

- Une partie théorique englobant l'ensemble des définitions nécessaires à la compréhension du travail effectué,
- Une partie expérimentale décrivant les étapes et expériences suivies lors de l'étude des différents paramètres influant l'extraction, ainsi que les discussions des résultats expérimentaux et interprétations,

Nous terminons la rédaction de ce mémoire par une conclusion générale.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I : Charbon actif

I- Revue bibliographique sur le Charbon actif

I-1 Les adsorbants industriels [6]

Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles furent les argiles et les terres décolorantes; puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs.

Durant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945, sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolites naturelles et en 1950 les premières zéolites synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants.

I-1-1 Le noir animal [6]

C'est l'adsorbant le plus utilisé en raffinerie ; il provient de la calcination des os. Son utilisation dans l'industrie a commencé en 1890. Il a une surface spécifique de 120 m²/g.

I-1-2 Argiles et terres décolorantes [6]

Les terres à foulon ont été les premiers adsorbants utilisés par l'homme pour le dégraissage de la laine et des draps. Actuellement les argiles sont assez largement utilisées pour décoloration des huiles minérales, végétales, des graisses animales et des cires. Parmi les constituants les plus actifs des argiles, on distingue l'attapulgite et la montmorillonite.

I-1-3 Charbon actif [7]

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être produits à partir de tout matériau contenant du carbone organique d'origine végétale ou animale, après un traitement convenable. Pour des raisons économiques, on utilise principalement : bois, lignite, houille, lignine, résidus pétroliers, sans oublier l'adsorption des gaz. Les charbons actifs sont les adsorbants à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est-à-dire qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemple : alcool simple).

Les molécules plus lourdes exemple : les composés aromatiques des hydrocarbures sont au contraire bien fixés.

Les charbons actifs contiennent un nombre considérable de cavités ou pores ce qui leur confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 1500 m²/g.

Les applications principales du charbon actif sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques alimentaires.

I-1-3-1 Structure poreuse du charbon actif [7]

La figure 1 montre la structure d'un charbon actif

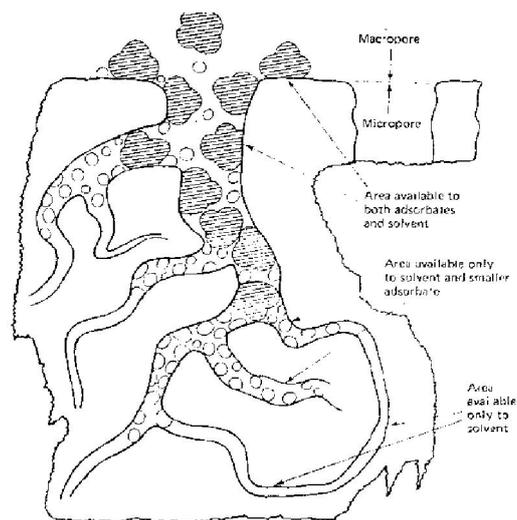


Figure (I.1) : Concept du criblage moléculaire dans les micropores.

Dans le charbon actif, on peut trouver des pores de différentes tailles, qui peuvent être classés en conséquence :

Micropores : ≤ 2 nm.

Mésopores : 2-50 nm.

Macropores : ≥ 50 nm.

Le nombre et la distribution des pores des trois catégories ont une influence importante sur les propriétés adsorptives du charbon actif. Les macropores jouent un rôle faible dans le processus d'adsorption mais leur importance provient du fait qu'ils permettent l'accès rapide dans les méso et les micropores.

Les mésopores sont le groupe de pores le plus important pour l'adsorption des molécules organiques, tandis que les micropores sont responsables principalement du déplacement des composés plus petits

I-1-3-2 Composition du charbon actif [8]

La composition chimique du charbon actif dépend de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Ils peuvent renfermer en dehors du carbone : de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore.

On distingue deux types de charbons actifs :

I-1-3-2-1 Charbon actif en granulé (CAG) [8]

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les pesticides sont les principaux micropolluants organiques.

Les caractéristiques physiques des granulés de charbons actifs varient considérablement selon les produits. Il faut tenir compte des paramètres suivants lors du choix du charbon actif.

- Matériaux utilisés pour la fabrication du charbon activé : marne, bois, noix de coco.
- Forme : Extrudé, broyé.
- Taille des grains : 0,25-3mm, 1,4-2,2mm.
- Friabilité : 750-(10-50%), 1500(20-100%).
- Densité 0,20-0,55.
- Surface spécifique : 700-1500 m²/g

I-1-3-2-1-1 Utilisation du charbon actif granulé [8]

Le charbon actif granulé est utilisé dans différents types de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, il est aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique : couleur, gout, odeur...

I-1-3-2-1-2 Avantages du charbon actif granulé [8]

- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

I-1-3-2-1-3 Inconvénients du charbon actif granulé [8]

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration : les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Cout : le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend charbon actif granulé plus cher.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le cout et la responsabilité.

I-1-3-2-2 Charbon actif en poudre (CAP) [8]

Le charbon actif en poudre (CAP) prend la forme de grains de diamètre inférieur ou égale 0,177mm.

I-1-3-2-2-1 Utilisation du charbon actif en poudre [8]

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.

- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.

I-1-3-2-2-2 Avantages [8]

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en grains.
- Des quantités supplémentaires peuvent être ajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

I-1-3-2-2-3 Inconvénients [8]

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

I-1-3-3 Méthodes de préparation du charbon actif [9]

I-1-3-3-1 L'activation [9]

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans un certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse.

La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de (cristallites) de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Basse (USB). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

I-1-3-3-1-1 L'activation physique [9]

Elle consiste en une oxydation à haute température (de 450C° avec un oxydant gazeux). Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont, l'air, la

vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. L'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

I-1-3-3-1-2 L'activation chimique [9]

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus.

La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation.

I-1-3-3-2 La pyrolyse [9]

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C°. Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restant se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse de chauffage du four.
- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.
- La nature du matériau de départ.

I-1-3-4 Propriétés physico-chimiques du charbon actif [9]

a) - La dureté

Les charbons à base de coques de noix de coco présentent les particularités d'être très durs lorsque la technologie de fabrication est parfaitement contrôlée, ce sont des produits qui résistent particulièrement bien à l'attrition et peuvent être manipulés sans s'effriter, donc sans polluer le procédé et sans perdre une partie de la matière qu'ils sont chargés de capter. Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif. On notera qu'en phase liquide, les charbons à base de bois peuvent devenir aussi résistants que les charbons à base de coques de noix de coco.

b) La densité

Les charbons actifs à base de bois sont moins denses que ceux à base de noix de coco.

c)- Le pH

Le pH des charbons dépend de la matière première du processus de fabrication ; il peut être amené à la valeur désirée par lavage ou par traitement ultérieur.

Chapitre II : L'adsorption

II- Revue bibliographique sur L'adsorption

II- 1 Définition [10]

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Suivant la nature des phases contiguës, on peut distinguer cinq types d'interface : gaz-solide/ gaz-liquide/ liquide-liquide/ liquide-solide/ solide-solide, l'adsorption par un solide peut être définie comme, étant, le phénomène d'élimination de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide, dans ce cas, le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

L'espèce adsorbée est appelée adsorbat et la surface adsorbante ou le support de l'adsorption est appelé adsorbant ; l'adsorption est un phénomène de surface universel, cette surface a donc tendance à combler le manque de liaisons en captant les atomes et les molécules passant à proximité.

II- 2 Principe [10]

C'est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Il existe une certaine affinité de l'adsorbant vis à vis de l'adsorbat cette dernière est due à deux types de liaisons: physique ou chimique; on parle alors de l'adsorption physique (établissement de liaisons dites liaisons de Van der Waals entre le solide et les molécules de la solution) pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (liaison de type covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique); ce qui rend en général le processus irréversible.

II-3 Différents types d'adsorption [11]

Il est possible de distinguer de types d'adsorption et qui sont:

L'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption)

II -3-1 Adsorption physique « physisorption » [11]

L'adsorption physique a lieu lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van der Waals lient la molécule adsorbée à la surface du substrat. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles. La physisorption est un processus instantané à des températures voir même basses: elle ne nécessite pas de l'énergie d'activation trop élevée; alors que les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque instantanément qu'elles l'atteignent.

Le phénomène de physisorption est non spécifique, ce qui veut dire que tout solide, a une affinité pour tout gaz ou liquide. L'adsorption des molécules d'un liquide sur la surface d'un solide provoque la formation à la surface soit d'une monocouche, ou d'une couche polymoléculaire. La physisorption se caractérise par une réversibilité rapide: la désorption peut avoir lieu simplement si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

Elle met en jeu des chaleurs faibles qui sont généralement comprise entre 2 et 6 kcal. La physisorption ne met aucune activation en jeu et donc rapide. Elle a lieu à des températures n'excédant pas le point d'ébullition.

II -3- 2 Adsorption chimique « chimisorption » [11]

C'est une adsorption de type chimique qui met en jeu des interactions chimiques entre la molécule à adsorber et l'adsorbant. On peut dire que c'est un processus sélectif, qui aboutit à une modification des molécules adsorbées de plus l'adsorption chimique est une opération irréversible. L'adsorbat formant des liaisons fortes localisées aux centres actifs de l'adsorbant,

Elle présente des énergies d'adsorption élevées (pouvant atteindre 500 kJ/mol), car les interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant ne sont favorables qu'à des températures élevées; d'où la rapidité des réactions chimiques.

En général l'adsorption chimique est plus lente et plus sensible à la température: pour la désorption elle nécessite une température plus élevée que l'adsorption physique. L'adsorption chimique se réalise lorsque les liaisons covalentes ou ioniques sont formées entre les molécules et la surface du substrat, ce qui mène à un changement dans la forme chimique des composées adsorbées. Les forces de liaison dans l'adsorption chimique, sont plus grandes que pour l'adsorption physique. Ainsi plus de chaleur sont libérée. Donc pour beaucoup d'applications, l'adsorbant est imprégné d'un réactif chimique qui facilite les réactions chimiques avec des adsorbats particuliers. L'adsorption est conditionnée par les

affinités chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant. Sa vitesse peut, comme les réactions chimiques, être rapide ou lente.

II -4 Facteurs influençant l'adsorption [12]

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est nettement moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ce qui est du sans doute, à de nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes difficile à interpréter. Ces différents facteurs sont :

II- 4-1 Concentration [12]

On observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich lorsque les concentrations dissoutes sont faibles. On remarque alors que l'adsorption passe fréquemment par un maximum puis décroît pour devenir négative.

II- 4-2 Vitesse d'adsorption [12]

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, il est donc vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on augmente la vitesse.

II -4-3 Température et pH de la solution [12]

En général, l'adsorption des polluants organiques typiques augmente avec une réduction du pH et de la température, et vice versa. La désorption partielle peut même se produire si le pH est augmenté sensiblement.

II- 4-4 Nature de l'adsorbant [12]

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, en général, l'adsorbant travaillant en phase gazeuse a des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase liquide. Dans ce cas, les adsorbants agissent tout d'abord par leur surface externe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont appelés « hydrophiles », d'autre part, les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ».

II- 4-5 La nature de l'adsorbat [12]

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, de même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

II- 5 Les isothermes d'adsorption [12]

L'isotherme d'adsorption est le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre à une température constante.

IL existe diverses équations pour décrire les isothermes d'adsorption des gaz ou liquides. Les plus utilisées sont les suivantes :

II -5-1 Isotherme de Freundlich [12]

Il s'agit d'une équation (1) qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide. Elle se présente sous la forme :

$$\frac{x}{m} = K \times C_{eq}^n \quad (1)$$

Où :

$\frac{x}{m}$: est la quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

K : la constante de l'isotherme à une température donnée.

n : une valeur propre au système étudié.

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\log \left[\frac{x}{m} \right] = \log K + \frac{1}{n} \log C_{eq} \quad (2)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{n}$, d'ordonnée à l'origine $\log K$ et la capacité ultime d'adsorption $\left[\frac{x}{m} \right]$ dans le domaine de concentration étudié.

II- 5- 2 Isotherme de Langmuir [12]

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée)
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).

Il est applicable à l'adsorption monomoléculaire du soluté (S) à la surface de l'adsorbant (A) à l'équilibre:

$$\frac{x}{m} = \frac{K \times b \times C_{eq}}{1 + K \times C_{eq}} \quad (3)$$

Où :

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre en mg/L.

$\frac{x}{m}$: la quantité de substance adsorbée par unité de masse de solide.

K : la constante de Langmuir;

b : la capacité maximale d'adsorption.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme $K \times C_{eq}$ peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide. Par ailleurs, la linéarisation de la fonction de saturation donne :

$$\frac{C_{eq}}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{k \times b} + \frac{1}{b} \times C_{eq} \quad (4)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{b}$ et d'ordonnée à l'origine; $\frac{1}{K \times b}$ ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : b et K .

Chapitre III : Polluants

III-1 Revue bibliographique sur l'Europium

III-1-1 Historique [13]

L'euporium fut découvert par Paul – Emile lecoq de Boisbaudran en 1890, qui obtint une fraction concentrée de samarium – gadolinium possédant des lignes spectrales n'appartenant ni au samarium ni au gadolinium. Toutefois le crédit de la découverte est généralement attribué au chimiste français Eugene Anatole Demarçay, qui suspecta en 1896 que des échantillons de samarium récemment découverts étaient contaminés par un élément inconnu. Il fut capable d'isoler l'euporium en 1901.

III-1-2 Caractéristiques [13]

L'euporium, qui tire son nom du continent européen, est un métal argenté de dureté semblable au plomb et assez ductile, élément relativement mou. Les travaux de recherche ont mis en évidence la très forte réactivité de l'euporium, le plus réactif et le plus rare des lanthanides. Cet élément s'enflamme spontanément à une température de 150 à 180 °C et réagit très violemment au contact de l'oxygène et de l'eau. Refroidit à 1,8 K à une pression de 80 GPa, l'euporium devient supraconducteur.

Il appartient à la famille des terres rares (lanthanides + scandium + Yttrium), Les terres rares ont tous des propriétés comparables et présentes dans deux types de minerais: la monazite et la bastnaésite. Ils sont utilisés en catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente,...).

III-1- 3 Abondance [13]

Quelles que soient les teneurs en euporium des milieux, les abondances entre les deux isotopes formant l'euporium naturel sont approximativement les mêmes: ^{151}Eu (47,8%) et ^{153}Eu (52,2%). On trouve donc dans une tonne d'euporium naturel pur 478 Kg d'euporium 151 et 522 Kg d'euporium 153. Il existe aussi deux autres isotopes mais artificiels, ^{150}Eu et ^{152}Eu .

III-1- 4 Applications [13]

Les applications commerciales de l'euporium sont limitées

- Dans l'industrie, l'euporium sert surtout à activer le phosphore, qui donne la couleur rouge sur les écrans de télévision. On en retrouve aussi dans les écrans des appareils à rayons X, dans les alliages super-conducteurs et dans les lasers, dont il est l'un des matériaux de fabrication.
- Il est utilisé pour doper certains plastiques afin de faire des lasers.
- Grâce à sa bonne capacité à absorber les neutrons, on a aussi étudié son utilisation dans les réacteurs nucléaires. Majoritairement les barres de contrôle des réacteurs nucléaires des sous-marins russes utilisent l'euporium.
- L'euporium est utilisé en géochimie: il se concentre préférentiellement dans les feldspaths plagioclases calciques (anorthites). Par exemple, les Highlands lunaires (anorthosites) présentent une anomalie positive en euporium par rapport aux autres terres rares, alors que les mers lunaires (coulées basaltiques) sont déprimées en cet élément.
- L'euporium et ses dérivés peuvent être utilisés pour modifier le déplacement chimique de certains noyaux en RMN (Résonance Magnétique Nucléaire), après fixation sélective sur des atomes de type bases de Lewis par exemple. Ceci permet de déterminer des structures moléculaires complexes de produits organiques naturels ou de synthèse.

III-1- 5 Effets sur la santé [14]

On trouve peu d'euporium dans la nature, car il est présent en petites quantités. Il est principalement dangereux sur le lieu de travail, car on peut alors en respirer les vapeurs et les gaz avec l'air, ce qui peut provoquer des embolies pulmonaires, surtout lors de longues expositions. L'euporium et les terres rares en général ont tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'ils sont absorbés.

III-1- 6 Impact sur l'environnement [14]

L'euporium et les terres rares en général sont rejetés dans l'environnement notamment par les industries productrices d'essence (catalyseur pour craquage, additifs,.....). On rejette aussi des terres rares dans l'environnement lorsqu'on jette certains équipements ménagers (télévision, ordinateur,). L'euporium s'accumule graduellement dans le sol et dans ses eaux et, finalement, on va augmenter les concentrations en euporium et en terre rare chez l'homme, les animaux et dans le sol.

Chez les animaux aquatiques, l'eupropium provoque des dommages au niveau des membranes cellulaires, ce qui a des influences négatives sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux.

III-2 Revue bibliographique sur Rose Bengale

III-2-1 Introduction [15]

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. Cependant, la distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat.

III-2-2 Historique [16]

En 1962, les travaux réalisés par Mossel sur la recherche des levures et des moisissures dans les aliments, démontrent la supériorité des milieux à pH neutre contenant un agent antibactérien sur ceux dont le système sélectif est basé sur un pH acide. En 1973, Jarvis développe et utilise avec succès le milieu rose bengalechlortétracycline. Au cours des travaux ultérieurs, réalisés en 1978 par Korbürger et Rodgers et en 1981 par Baggerman, le chloramphénicol ou la gentamicine remplacent la chlortétracycline. Les formules actuelles contiennent du chloramphénicol.

III-2-3 Définition du Rose Bengale [17]

Épreuve qui consiste à mettre dans l'œil du patient atteint par la maladie de Goujerot-Sjögren, une solution (un mélange) de rose Bengale (variété de colorant) qui permet de mettre en évidence les cellules de la conjonctive (fine peau recouvrant le devant de l'œil et l'intérieur de la paupière inférieure) et de la cornée (membrane recouvrant et protégeant le globe oculaire en avant) qui sont touchées par cette maladie.

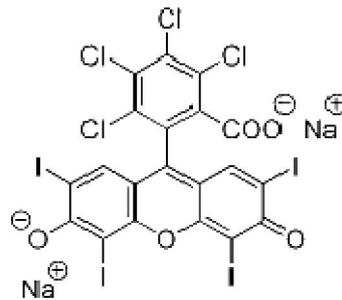


Figure (III.1) : Structure du Rose Bengale

III-2-4 Domaine d'utilisation [18]

La gélose rose Bengale chloramphénicol est recommandée pour les isolement sélectif et dénombrement des levures et des moisissures dans les produits alimentaires, les prélèvements issus de l'environnement et tout autre prélèvement d'origine animale susceptible d'en contenir.

III-2-5 Principe [19]

- La peptone papaïnique de soja et le glucose assurent la croissance des levures et des moisissures.
- Le rose bengale inhibe le développement des bactéries et prévient l'envahissement des boîtes de petri par les moisissures, en limitant leur prolifération. Assimilé par les levures, il facilite leur dénombrement en colorant les colonies en rose.

III-2-6 Propriétés physiques et chimiques [20-21]

La valeur empirique du $\log K_{oe}$ pour cet analogue (-0,21) a été ajustée par le modèle en fonction de l'effet des différences structurales sur le $\log K_{oe}$, lorsqu'on compare les deux substances chimiques.

Tableau (III.1) : Propriétés physiques et chimiques du Solvent Red 48, de son sel de sodium et d'un analogue structural [22]

Propriété	Type	Valeur	Température (°C)	Référence
Point de fusion (°C)				
Solvent Red 48	Modélisé	324,9		MPBPWIN, 2000
Rose Bengale (analogue)	Expérimental	286-287		Amat-Guerri <i>et al.</i> , 1990a
Point d'ébullition (°C)				
Solvent Red 48	Modélisé	740,42		MPBPWIN, 2000
Masse volumique (kg/m³)				
Solvent Red 48		Aucune information disponible		
Pression de vapeur (Pa)				
Solvent Red 48	Modélisé	2,826 x 10 ⁻¹⁷ (2,1197 x 10 ⁻¹⁹ mm Hg)	25	MPBPWIN, 2000

Propriété	Type	Valeur	Température (°C)	Référence
Constante de la loi de Henry (Pa·m³/mol)				
Solvent Red 48	Modélisé	1,10 x 10 ⁻¹⁵ (1,084 x 10 ⁻²⁰ atm·m ³ /mol)	25	HENRYWIN, 2000
Log K_{oe} (coefficient de partage octanol-eau) (sans dimension)				
Solvent Red 48	Modélisé	2,30 ⁶		KOWWIN, 2000
Phloxine B (sel de sodium du Solvent Red 48)	Expérimental	-0,21 -0,74 0,62		Wang <i>et al.</i> , 2006; Tonogai <i>et al.</i> , 1982; Bergsten, 1995
Log K_{co} (coefficient de partage carbone organique-eau) (sans dimension)				
Solvent Red 48	Modélisé	1,99 ³		PCKOCWIN, 2000
Phloxine B (sel de sodium du Solvent Red 48)	Expérimental	2,16 ¹ 2,28 ²		Li <i>et al.</i> , 1998
Solubilité dans l'eau (mg/L)				
Phloxine B (sel de sodium du	Expérimental	90 000		FS, 2006

Propriété	Type	Valeur	Température (°C)	Référence
Solvent Red 48)				
pK_a (constante de dissociation) [sans dimension]				
Solvent Red 48	Modélisé	pK _{a1} = 1,32 ⁵ pK _{a2} = 5 ⁴		ACD/pK _a DB, 2005
Rose Bengale (analogue)	Expérimental	pK _{a1} = 3,51 ⁵ pK _{a2} = 4,05 ⁴		Martinez-Izquierdo <i>et al.</i> , 1984

¹ Coefficients de partage (K_{co}) de la phloxine B établis dans les sédiments de Kauai.

² Coefficients de partage (K_{co}) de la phloxine B établis dans l'argile limoneuse de Lihue.

³ Log K_{co} fondé sur une méthode d'estimation à l'aide du $\log K_{oe} = 2,30$.

⁴ Valeur correspondant à l'équilibre entre le groupe acide carboxylique et la base conjuguée.

⁵ Valeur correspondant à l'équilibre entre le groupe phénolique et la base conjuguée (p stabilisé).

⁶ Modélisé au moyen de l'ajustement des valeurs expérimentales à l'aide de la valeur empirique du $\log K_{oe} = -0,21$ pour la phloxine B.

Tableau (III.2) : Structures du Solvent Red 48, de la phloxine B (son sel de sodium) et du rose Bengale (autre analogue structural) [22]

N° CAS	Nom commun (masse moléculaire en g/mol)	Nom dans la LIS	Structure chimique
2134-15-8	Solvent Red 48 (785,68)	Acide 2,3,4,5-tétrachloro-6-(2,4,5,7-tétrabromo-6-hydroxy-3-oxo-3H-xanthén-9-yl)benzoïque	
18472-87-2	Phloxine B (829,64)	Acide 3,4,5,6-tétrachloro-2-(1,4,5,8-tétrabromo-6-hydroxy-3-oxoxanthén-9-yl)benzoïque	
632-68-8	Rose Bengale (1049,84)	(3-Oxo-6-oxydo-2,4,5,7-tétraiodo-3H-xanthén-9-yl)-3,4,5,6-tétrachlorobenzoate de disodium	

III-2-7 Caractérisation des risques pour l'environnement [23-24]

La démarche suivie dans cette évaluation écologique préalable consistait à examiner les divers renseignements à l'appui et à tirer des conclusions suivant la méthode du poids de la preuve et le principe de prudence requis par la LCPE (1999).

Les éléments de preuve pris en compte comprennent les résultats d'un calcul du quotient de risque prudent ainsi que des renseignements sur la persistance, la bioaccumulation, la toxicité, les sources et le devenir de la substance dans l'environnement.

Le Solvent Red 48 devrait être persistant dans l'eau, le sol et les sédiments et il devrait également avoir un faible potentiel de bioaccumulation. Comme aucune déclaration n'a été reçue en 2006 concernant l'utilisation, l'importation ou la fabrication du Solvent Red 48 en quantité supérieure à 100 kg/an, les rejets de cette substance dans l'environnement au Canada devraient être très faibles. Toutefois, cette substance pourrait entraîner des effets nocifs aigus chez les organismes aquatiques sensibles à des concentrations faibles (c.-à-d., valeurs de CL_{50} aiguës supérieures à 1,0 mg/L). Étant donné les profils d'utilisation de la substance, le principal milieu de rejet est l'eau. Une fois rejetée dans l'eau, une partie de la substance se répartit dans les sédiments.

Pour cette substance, un quotient de risque basé sur l'exposition dans l'eau interstitielle des sédiments aurait pu être calculé. Dans le calcul, les sédiments benthiques et l'eau interstitielle seraient censés être en équilibre avec l'eau sus-jacente, et les organismes benthiques et pélagiques seraient censés montrer des sensibilités similaires à la substance. Par conséquent, la CEE et la CESE pour l'eau interstitielle seraient identiques pour le milieu aquatique. Cette approche d'équilibre aboutirait donc à un quotient de risque (CEE/CESE) du milieu sédimentaire identique à celui du milieu aquatique.

III-2-8 Caractérisation du risque pour la santé humaine [25-26]

Dans de nombreuses études de toxicité chronique réalisées sur des rats et des souris pour le Solvent Red 48 qu'a évaluées l'US FDA, aucun signe de cancérogénicité n'a été relevé. Bien qu'une étude de mutagénicité ait donné des résultats positifs chez les bactéries pour le Solvent Red 48, de nombreuses études de génotoxicité *in vivo* et *in vitro* ont donné des résultats négatifs pour la phloxine B. Par conséquent, se fondant sur les données collectives des deux formes moléculaires, le Solvent Red 48 n'est donc pas considéré comme génotoxique.

On considère que la principale source d'exposition au Solvent Red 48 est l'utilisation de produits de soins personnels contenant cette substance. On a estimé que l'exposition chronique par voie orale de la limite supérieure découlant de l'utilisation de rouge à lèvres était de 0,2 mg/kg p.c. par jour, un chiffre bien inférieur à l'apport quotidien admissible (AQA) par voie orale (1,25 mg/kg p.c. par jour) fixé par l'US FDA.

Alors qu'on a estimé que l'exposition chronique globale par voie cutanée de la limite supérieure au Solvent Red 48 découlant de l'utilisation de plusieurs produits (hydratant pour la peau, maquillage pour les yeux et le visage, nettoyant pour la peau et parfum) le même jour était de 4,2 mg/kg p.c. par jour de la dose appliquée, la plupart de la contribution est due à l'exposition aux hydratants pour la peau et aux produits de maquillage pour le visage. L'utilisation occasionnelle d'autres produits peut entraîner des expositions aiguës plus élevées par voie cutanée. Étant donné que la base de données relative aux effets du Solvent Red 48 sur la santé n'indique pas un grave risque, que le nombre restreint d'études de toxicité par voie cutanée n'ont pas démontré d'effets systémiques et que le potentiel en matière d'absorption cutanée est très limité, on a considéré que les expositions par voie cutanée n'étaient pas inquiétantes pour la santé humaine.

Chapitre IV : La Spectrophotométrie et Arsénazo

IV-1 Revue bibliographique sur La Spectrophotométrie

IV-1 LA SPECTROPHOTOMETRIE [27]

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial le domaine de longueurs d'onde absorbées préférentiellement s'appelle la couleur complémentaire.

IV-1-1 Généralités [27]

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres, d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

La manipulation suivante a pour but de faire comprendre différents spectres d'absorption et les règles s'y rapportant. On déterminera en outre la concentration en cuivre d'une solution inconnue.

IV- 1-2 Spectrophotomètre [27]

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet la mesure de l'absorbance d'une substance en solution limpide à une longueur d'onde donnée. L'absorbance est proportionnelle à la concentration des substances en solution si l'on se place à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe (arrête) les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance à doser.



Figure (IV.1) : Spectrophotomètre UV/V

IV-1-3 Principe [27]

La physique quantique a montré que les électrons d'un atome occupent des niveaux énergétiques non pas continus, mais discrets, dont la différence correspond à un quantum précis d'énergie, cette absorption se fait par 3 différences d'énergie :

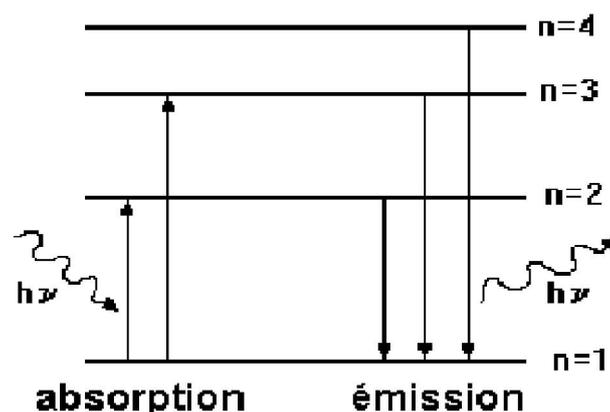
$$\Delta E = E_n - E_{n-1} = h \cdot \nu = (\Delta E)_{\text{électronique}} + (\Delta E)_{\text{vibrationnel}} + (\Delta E)_{\text{rotationnel}} \quad (5)$$

Avec :

$$h : \text{constante de Planck} = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Tout apport d'énergie est susceptible d'être absorbé par un des électrons de l'atome et de lui permettre de sauter à un niveau énergétique plus élevé (orbitale d'énergie plus élevée). Dans cette opération, l'électron n'absorbe que la quantité juste nécessaire (quantum) pour passer à son nouvel état, dit excité. On parle alors du phénomène d'absorption.

L'électron ne reste que très peu de temps dans son état excité, et redescend à un niveau énergétique inférieur en réémettant les quanta déterminés. On parle alors du phénomène d'émission.



Si la lumière qui frappe l'atome est une lumière polychromatique couvrant de nombreuses longueurs d'onde (c'est le cas de la lumière blanche visible qui couvre le "petit" domaine de longueur d'onde allant de ~340 nm (ultraviolet) à ~760 nm (infrarouge)), on peut établir le spectre d'absorption d'une substance : en effet, toute substance absorbe dans des longueurs d'onde bien précises, et le spectre obtenu, loin d'être continu comme pour la lumière blanche, comporte des bandes noires caractéristiques, signes d'une transition électronique particulière.

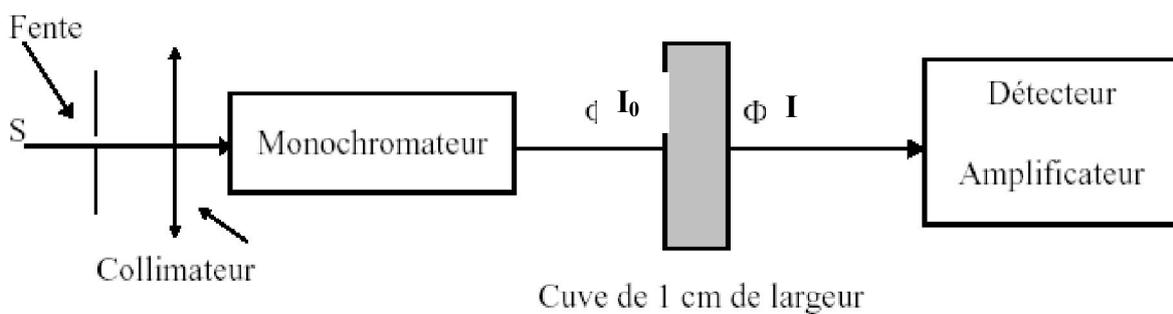


Figure (IV.2) : Schéma fonctionnel d'une spectrophotométrie

IV-1-4 Loi d'absorption [27]

Les lois générales d'absorption sont valables pour le spectre d'absorption dans les domaines ultraviolet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

❖ Loi de BEER-LAMBERT

a) Définition

La loi de BEER-LAMBERT est une loi limitée qui exige des conditions idéales aussi bien pour le faisceau qui doit être monochromatique que pour la solution, dans laquelle on suppose l'absence de toute action étrangère au faisceau lumineux sur le corps absorbant.

Il est important que la loi de BEER-LAMBERT soit vérifiée. On dispose ainsi d'une grandeur mesurable proportionnelle à la concentration que l'on veut déterminer. Naturellement, il suffit que cette loi soit vérifiée, avec une approximation suffisante pour que l'erreur apportée par application de la formule soit négligeable de 0,2 à 1 %. Lorsque cette loi n'est pas vérifiée, outre la complication des étalonnages préalables aux mesures, le problème

général au mélange de corps colorés et aussi de l'essai à blanc devient souvent plus difficilement soluble.

b) Principe

La loi de BEER-LAMBERT est représentée par la relation suivante :

$$D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times L \times C \quad (6)$$

Où:

D.O : est la densité optique ou l'absorbance

I_0 : l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I : l'intensité du faisceau lumineux émergent

L : l'épaisseur de la cuve (cm)

C : la concentration du corps absorbant dans la solution (mg/L)

ε : le coefficient d'extinction moléculaire

On définit la transmittance T comme le rapport des deux intensités lumineuses Elle est exprimée en pourcentage.

$$T = \frac{I_0}{I} \quad (7)$$

c) Domaine de l'ultraviolet et du visible

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 190 à 400 nm.

Le domaine du spectre visible s'étend environ de 400 à 800 nm.

d) Conditions de validité de la loi de BEER-LAMBERT

Il faut respecter les conditions de validités de la loi de BEER qui sont :

1. La lumière utilisée est monochromatique
2. La concentration n'est pas trop élevée $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en général pour que les interactions entre molécules soient négligeables.
3. La solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions la solution n'est pas trop concentrée en sels incolores
4. La dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique
5. La solution doit être limpide (pas de précipité ou de trouble qui entraîneraient une diffusion

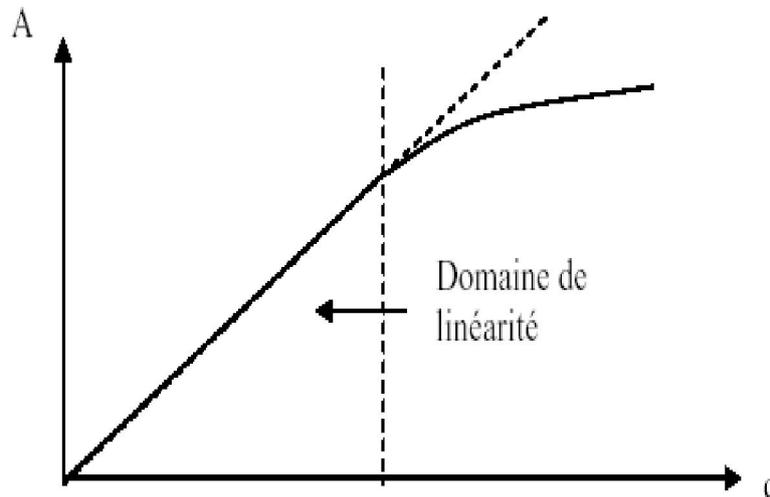


Figure (IV.3) : Domaine de validité de la loi de Beer Lambert

IV-1-5 Les avantages de l'analyse spectrophotométrique [27]

Cette méthode est intéressante car elle n'est pas destructrice vis-à-vis de l'échantillon.

Le plus souvent c'est la méthode de choix pour le dosage des traces. Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour des mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

De plus, les perfectionnements apportés aux appareils permettent d'atteindre parfois une précision comparable ou meilleure que celles des méthodes volumétriques.

IV-1-6 Erreurs et précautions à prendre pour les éviter [27]

La méthode spectrométrique comporte certaines possibilités d'erreurs liées au matériel utilisé, à la solution examinée, à des facteurs humains et à des conditions opératoires mal adaptées.

- Nécessité d'une propreté rigoureuse des cuves.
- A la préparation de la solution et son analyse.
- A des facteurs humains tels que la mauvaise lecture des valeurs.
- La longueur d'onde maximale d'absorption pour n'importe quelle solution à analyser doit être déterminée expérimentalement par balayage.

IV-2 Revue bibliographique sur L'Arsénazo

IV-2-1 Introduction

L'utilisation des indicateurs employant la différence spectrale entre indicateurs libre et leurs complexes est une des approches les plus utilisées.

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus comme réactifs pour la détermination photométrique de divers éléments.

L'Arsénazo (III) est un réactif qui peut être utilisé pour la détermination d'une grande variété de cation métallurgique sous condition différentes, aligner d'alcalin au milieu fortement acide. IL a été synthétisé pour la première fois en 1941 par Kuznestov qui contient l'arsénazo groupe arséneux $-\text{AsO}_3\text{H}_2$ [28].

Plusieurs analogues de l'arsénazo ont été synthétisés ; tels l'arsénazo II qui est une double molécule d'arsénazo [29] et l'arsénazo III qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophenylarsonique et de formule chimique : Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis [(azo-2) – phenylarsonique [30]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par UV. Visible.

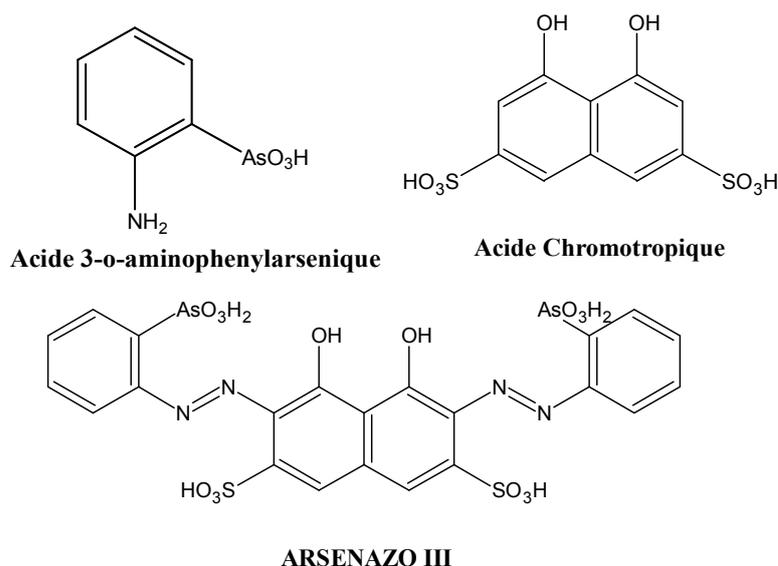


Figure (IV.4) : Structure de l'arsénazo (III)

L'avantage de l'utilisation de l'Arsénazo III réside dans la grande stabilité de ses complexes [31] et sa possibilité de détecter plusieurs éléments [32]. La détermination

spectrophotométrique de l'uranium par l'Arsénazo III est simple et sélective et a été largement étudiée. L'Arsénazo III sodique a montré une grande sensibilité que d'autres analogues tel que le thorane, pour la détermination de l'uranium présent dans divers matériaux. Sa bonne réactivité réside dans la complexation des métaux à des pH spécifiques, d'où son utilisation sélective. Il est soluble dans l'eau et les acides minéraux dilués.

IV- 2-2 Groupements fonctionnels responsables de la complexation des éléments [32]

Les groupements fonctionnels responsables de la complexation des ions métalliques par Az III (aussi les ligands de la classe d'Az III) sont présentés ci-dessous :

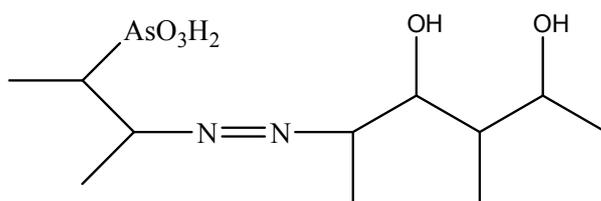


Figure (IV.5) : Groupements fonctionnels responsables de la complexation

De tels groupements sont présents dans la molécule d'arsénazo III. Certains éléments comme UO_2^{2+} , Th, Zr, Hf, U^{IV} forment une liaison covalente directe avec le groupement AsO_3H_2 et le groupement OH du naphthalène.

IV -2- 3 Réactions de l'arsénazo (III) [32]

La réaction de l'arsénazo III avec certains éléments donne diverses colorations. Du fait que les complexes formés sont très stables, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfate, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formes par les anions.

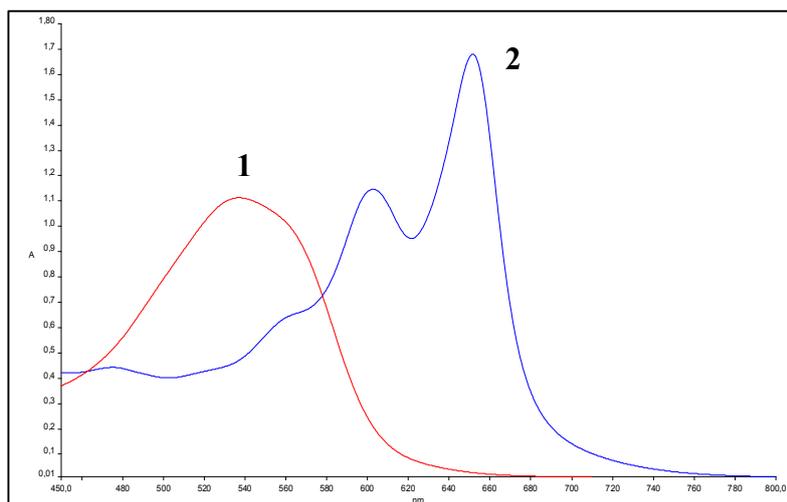


Figure (IV.6): Spectres d'absorptions de l'Arsénazo III (1) et de son complexe avec Ce^{3+} (2)

Tableau (IV.1) : Sensibilité de détermination des complexes d'Arsénazo III [32]

Elément	Condition de sensibilité maximale		Sensibilité $\mu\text{g/ml}$	
			spectrophotomètre	Colorimètre
Th	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01 – 0,02	0,5 – 1
Zr	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,01 – 0,02	0,5 – 1
Hf	HCl à 9N	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
U(IV)	HCl à 4N	$\lambda = 670\text{nm}$	0,02	1-2
UO_2^{2+}	pH= 2,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Sc	pH=1,7	$\lambda = 675\text{nm}$	0,02	3-4
Y	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
La	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Ce	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Gd	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Tb	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Yb	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Zn	pH=3,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,02	1-2
Ca	pH=5,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,05 – 0,1	3-5
Pb	pH=5,0	$\lambda = 665\text{nm}$	0,05 – 0,1	3-5

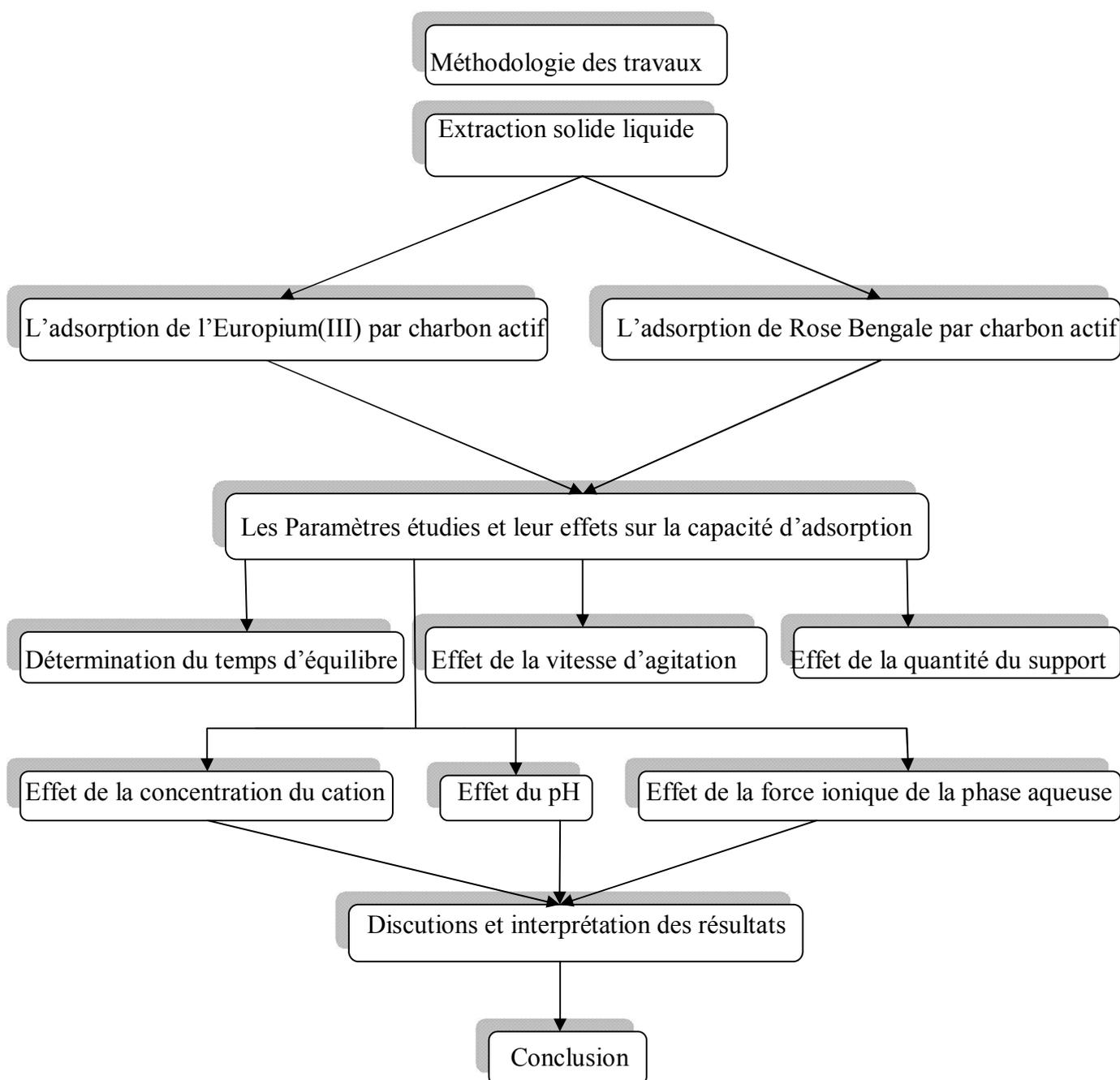
PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I : Matériels et Produit

I- 1 Introduction

Le chapitre entamé est consacré à la description du protocole expérimental ainsi que la technique d'analyse utilisée. Notre travail concerne l'étude de la sorption de l'ion Europium présent en solution aqueuse par un charbon actif. L'extraction solide – liquide est la technique utilisée, lors de cette étude, pour la rétention du métal. Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption.

Enchaînement des travaux est comme suit :



I-2 Produits chimiques utilisés

Les réactifs ainsi que solvants utilisés lors du travail expérimental sont:

- Charbon actif, CH_3COOH d= 1,05 99%, CH_3COONa pur, HCl 35% d=1,12, Ammoniaque 96% et NaOH sont de Ridel de Haen
- KCl pur de Panreac
- Nitrate d'Europium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Merck
- Arsenazo (III), Merck,
- Rose Bengale ($\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{Na}_2\text{O}_5$) de Biochem

I-3 Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée,
- Balance analytique (KERN ABS),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (U.V mini 1240),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (Yellow Line),
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer,.....) et de mesure (fiolle jaugée, pipette,.....).

I-4 Préparation des solutions

I-4-1 Préparation de la solution d'arsénazo (III) à 10^{-4} mol/L

Dans une fiole jaugée de 10mL, introduire une masse d'arsénazo(III) = 0,0788g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I-4-2 Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 3.2$

a. Préparation d'une solution CH_3COOH à 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 1000 mL, introduire un volume de 5,72 mL de CH_3COOH concentré. Ajouter une petite quantité d'eau distillée. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge.

Chapitre II : Extraction de l'Europium

II-1 Extraction de l'Europium(III)

Nous avons réalisé, par spectrophotométrie UV-Visible, la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du l'Europium(III) dans la phase aqueuse après extraction. L'utilisation de cette méthode est fort simple et fiable. Elle consiste à déterminer les absorbances des différentes phases aqueuses avant et après extraction. Afin d'avoir des résultats reproductibles, différents essais ont été réalisés avec différentes concentrations d'arsénazo (III). Il s'est avéré que l'ajout de l'indicateur à la solution aqueuse en mole à mole est la bonne dose du dit indicateur.

De la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration en Europium (III) correspondante.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

A partir de la solution mère, des étalons avec des concentrations ont été préparés. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 648nm, qui a été déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés sur la **figure (II.1)**.

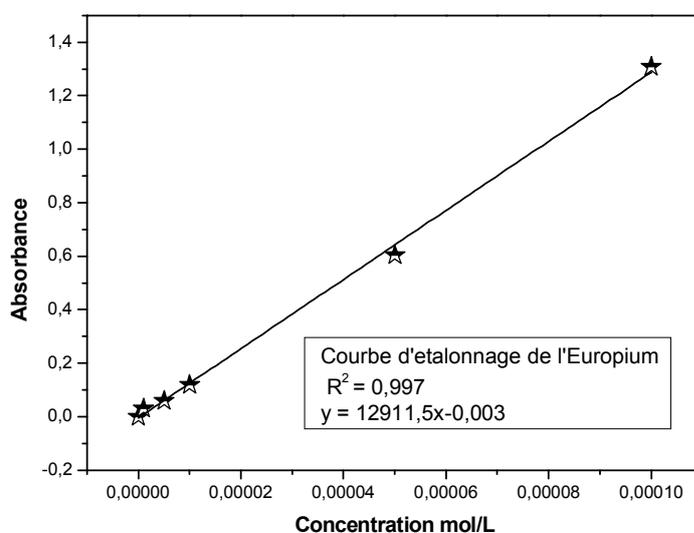


Figure (II.1): Courbe d'étalonnage de l'Europium(III).

La courbe ci-dessus figure (II.1) est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert, est vérifiée

II-2 Etude paramétrique

Afin de déterminer les meilleures conditions pour l'extraction de l'Europium par le charbon actif, différents paramètres ont été étudiés:

II-2-1 Détermination du temps d'équilibre de l'Europium

*Mode opératoire

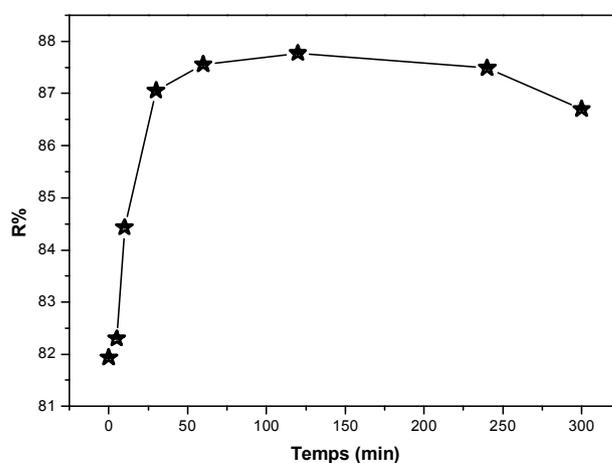
Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du l'Europium, nous avons préparé une solution arbitraire de concentration 10^{-4} mol/L et suivi la procédure suivante :

Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement 0,2 g de charbon actif et 10mL de la solution de l'Europium de concentration 10^{-4} mol/L.

L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 0 minute, et 5 min ,10 min ,30 min, 1h, 2h, 4h et 5 heures, puis filtré et analysé.

$$R\% = \frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \times 100\% \quad (8)$$

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (II.2).



Figure(II.2) : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption de l'Europium (m=0,2g, V=10mL, T=25C°, pH=6,25)

On remarque que le pourcentage d'élimination augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation (88%) où ce pourcentage d'élimination ne change plus montrant que l'interaction adsorbant- adsorbat a atteint l'équilibre.

II-2-2 Effet de la quantité du support

*Mode opératoire

Nous introduisons dans une série de béchers 10mL de la solution de l'Europium de concentration

10^{-4} mol/L et différentes masses de charbon actif 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5g successivement. L'ensemble est agité pendant 5h puis filtré et analysé.

Les résultats de ces mesures sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (II.3)

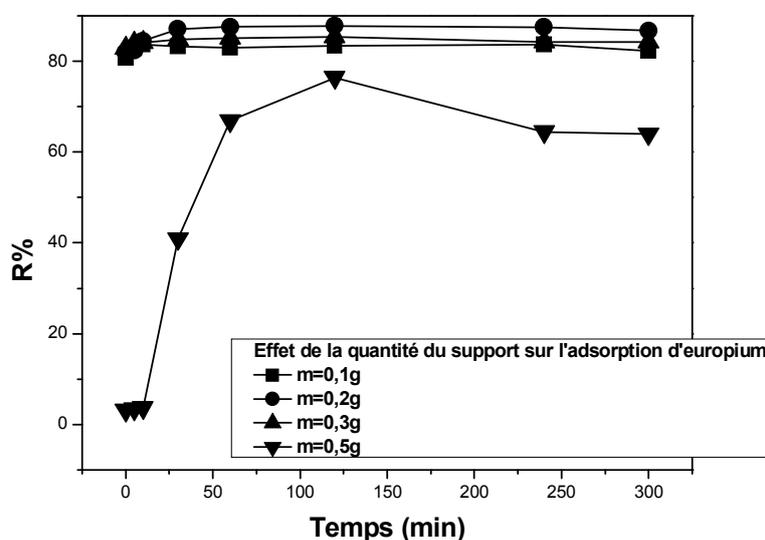


Figure (II.3): Effet de la dose de charbon actif sur l'adsorption de l'Europium ($V=10\text{mL}$, $T=25\text{C}^{\circ}$, $\text{pH}=6,25$)

Nous remarquons que la quantité de support de 0,2 g améliore le rendement atteignant 88%. Au delà de cette quantité le rendement commence à chuter à cause probablement de l'aspect pâteux de la solution qui gêne la rétention.

II-2-3 Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction, nous avons choisi trois vitesses et les résultats sont rassemblés sur la figure (II.4) suivante :

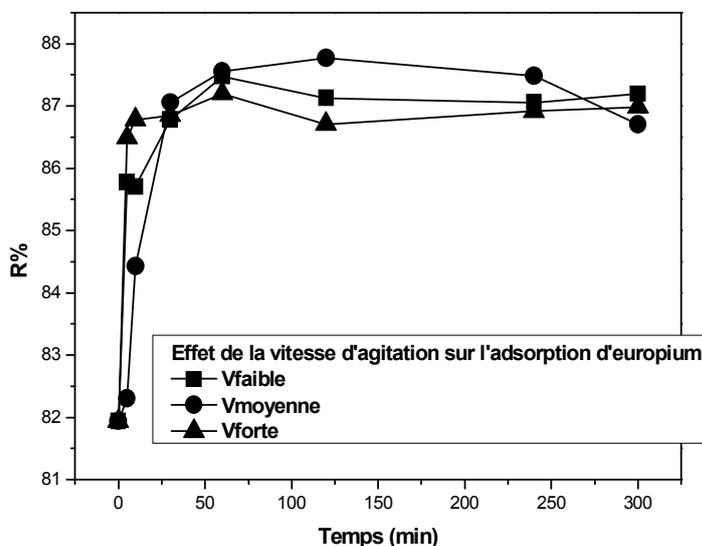
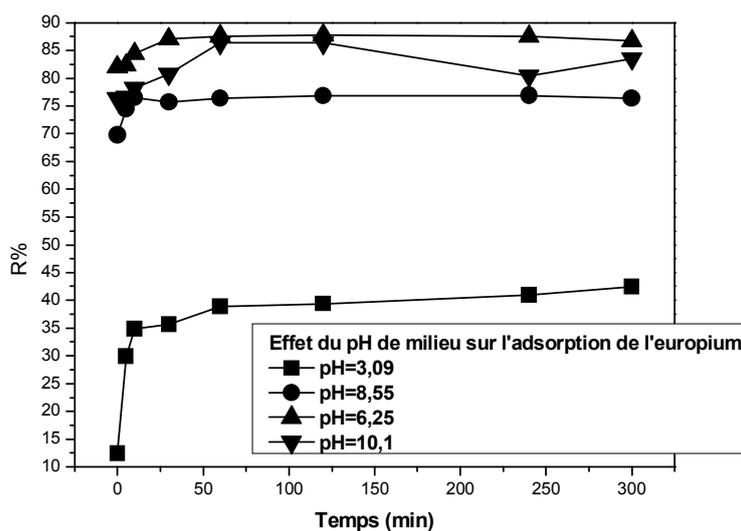


Figure (II.4) : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)

La vitesse moyenne est celle qui améliore faiblement le rendement. Il apparaît que la vitesse forte le diminue surtout à partir de 60 minutes favorisant la désorption.

II-2-4 Effet du pH sur l'adsorption de l'Europium

Le pH est un facteur essentiel à étudier, pour ce faire, nous avons choisi 3 valeurs autres que le pH de la solution initiale en ajoutant un acide ou une base.



Figure(II.5) : Effet du pH de milieu sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$)

Il apparaît clairement que dans le milieu basique, l'Eu (III) est extrait mieux qu'en milieu acide. La compétition entre les cations entre en lice et celui ayant le rayon ionique faible l'emporte

II-2-5 Effet de la température

*Mode opératoire

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact intime une quantité de charbon actif (0,2 g) et 10 mL de la solution d'Europium de concentration 10^{-4} mol/L et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 25, 40 et $60^{\circ}C$. Le mélange est mis sous agitation pendant (05) heures. Après la séparation des deux phases par filtration, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

Les résultats représentés sur la figure (II.6).

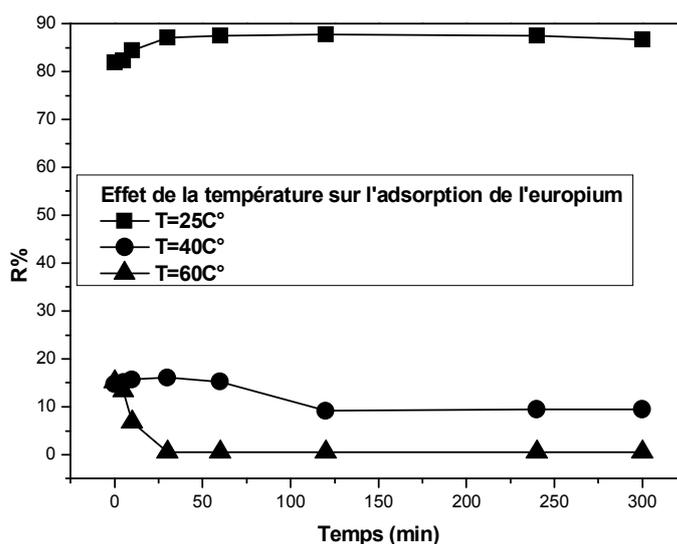


Figure (II.6): Effet de la température sur l'adsorption d'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $pH=6,25$)

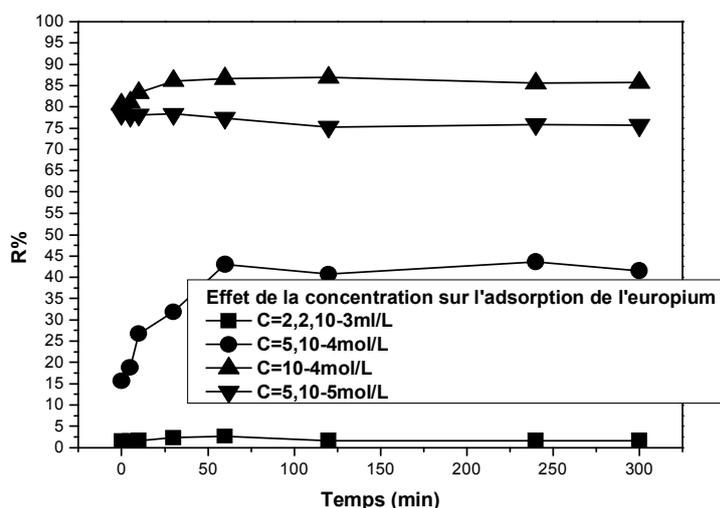
Le phénomène d'adsorption est exothermique ce qui prouvé par les résultats obtenus.

II-2-6 Effet de la concentration du cation

*Mode opératoire

Des solutions d'Europium(III) à différentes concentrations ont été introduites dans des erlenmeyers de 10mL auxquelles a été ajoutée une masse de charbon actif = 0,2 g et mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 5 heures. Après que le temps soit écoulé, séparer les deux phases par filtration sur centrifugeuse plus un papier filtre.

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (II.7).



Figure(II.7) : Effet de la concentration de cation sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)

Le meilleur rendement est obtenu pour une concentration de 10^{-4} M. Une forte concentration de l'adsorbat crée des répulsions entre les ions diminuant ainsi le rendement.

II-2-7 Effet de la force ionique

La force ionique est un facteur important à étudier. Pour ce faire, nous avons ajouter KCl en 3 concentrations différentes

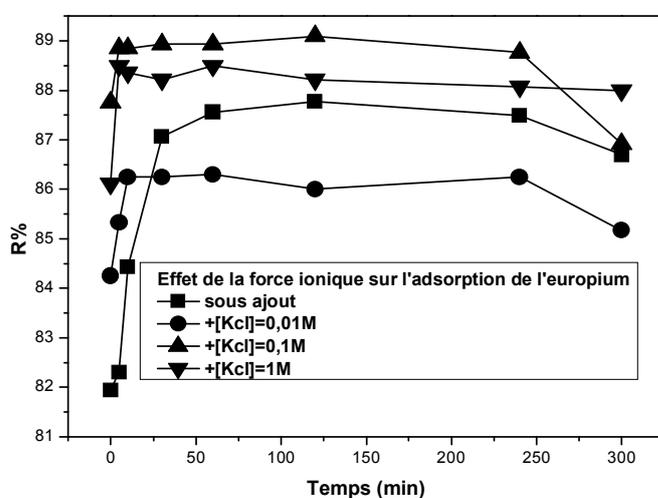


Figure (II.8) : Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'Europium ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$, $pH=6,25$)

L'ajout de sel en petite quantité crée la compétition entre cations et il paraît que K^+ l'emporte. Les autres quantités favorisent la rétention car on est en présence de deux phénomènes opposés : la présence de K^+ gêne l'extraction de l'Eu (III) alors que le milieu rendu basique favorise le rendement.

II-3 Modèle cinétique

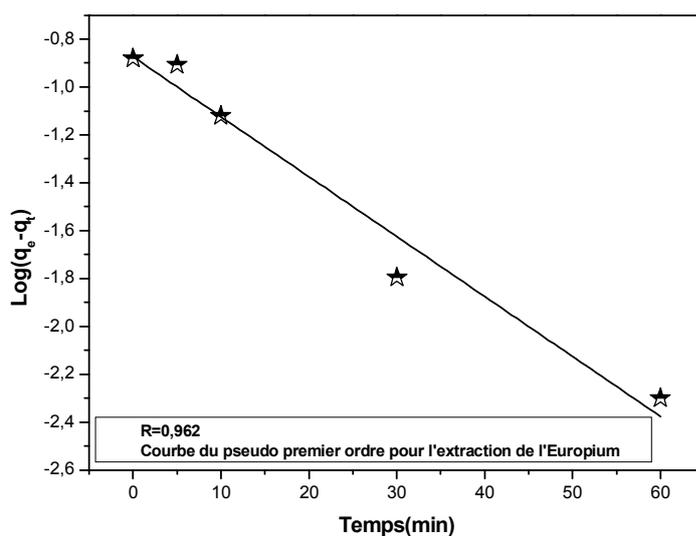
II-3-1 Modèle du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - (K_1/2,303)*t \quad (9)$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant avec l'analyte.

La courbe de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la figure(II.9).



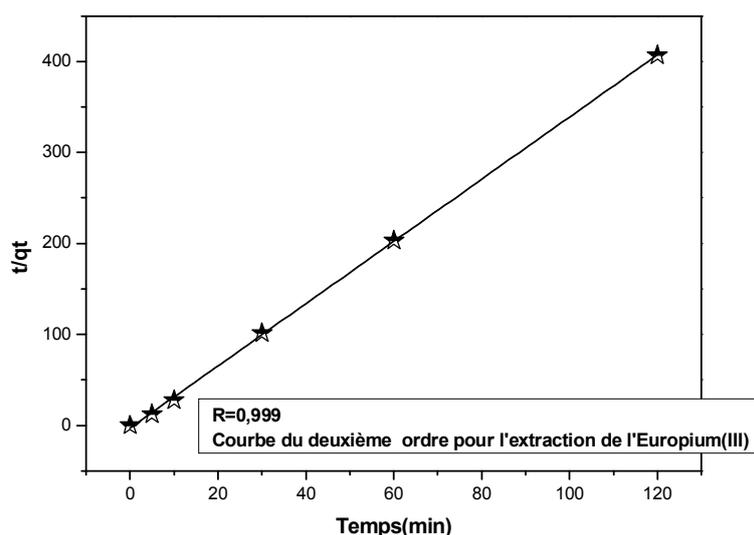
Figure(II.9): Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction de l'Europium par le charbon actif

II-3-2 Modèle du deuxième ordre

Le modèle cinétique du deuxième ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante :

$$t/q_t = (1/q_e^2 k_2) + t/q_e \quad (10)$$

Le modèle cinétique du deuxième ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et l'analyte.



Figure(II.10): Courbe du deuxième ordre pour l'extraction de l'Europium(III) par le charbon actif

De cette figure, on remarque qu'une courbe est presque une droite. Le coefficient de corrélation est élevé ($R=0,999$) par rapport le coefficient de corrélation de premier ordre ($R=0,962$), ce qui indique que le modèle du deuxième ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'Europium(III) par le charbon actif.

II-4 Desextraction de l'Europium par charbon actif

Cette étude est réalisée à 60°C et une agitation forte, paramètres défavorisant l'adsorption. Ce qui nous donne :

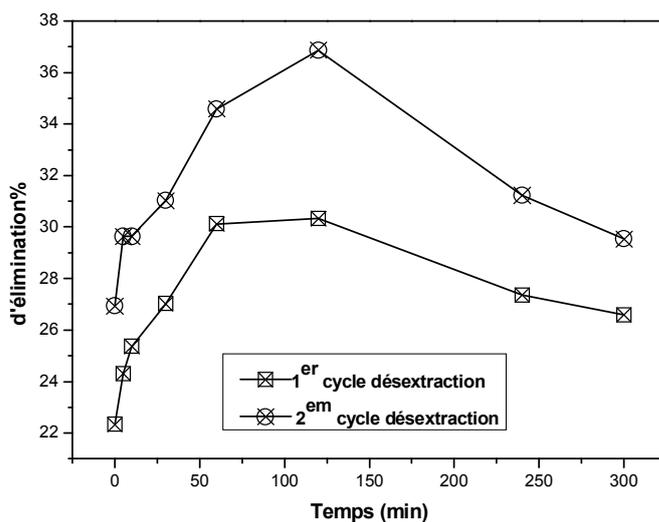


Figure (II.11) : Courbe dés-extraction de l'europium par charbon actif ($m=0,2g$, $T=60C^{\circ}$, Vitesse forte)

Afin de récupérer l'europium extrait, trois cycles suffisent.

II-5 Isotherme d'adsorption de l'Europium (III) sur le charbon actif

*Mode opératoire

Dans une série de béchers, nous introduisons successivement 0,2 g de charbon actif et 10 mL des solutions de l'Europium de concentration différents.

L'ensemble est agité pendant 2 heures (temps de contact qui a été déterminé préalablement pour atteindre l'équilibre) puis filtré et analysé comme précédemment.

Les résultats de ces mesures sont représentés graphiquement sur les figures (II.12).

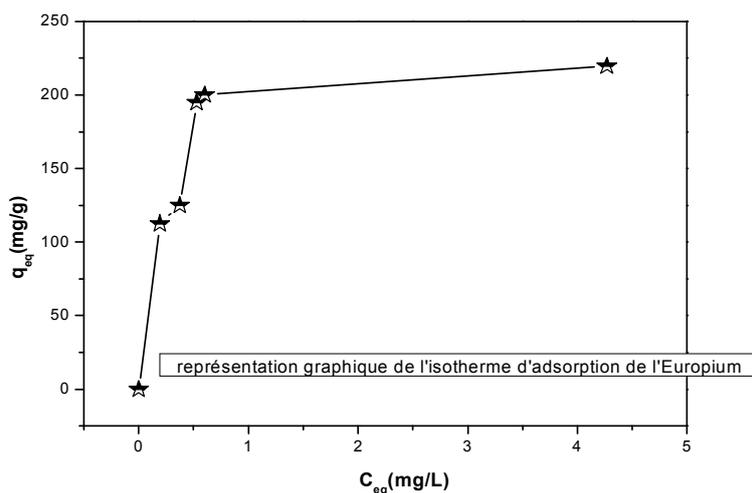


Figure (II.12) : Représentation graphique de l’isotherme d’adsorption du l’Europium par charbon actif ($m=0,2g$, $V=10ml$; $pH=6,25$; $T=25C^\circ$)

II-5-1 Isotherme de Langmuir

L’application de l’équation à nos résultats expérimentaux de l’étude de l’effet de la concentration initiale en Eu (III) sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans la figure(II.13).

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e 1/q_m \tag{11}$$

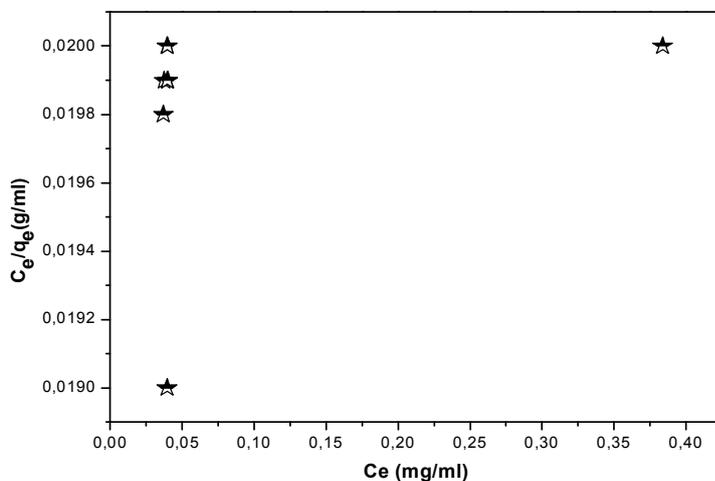


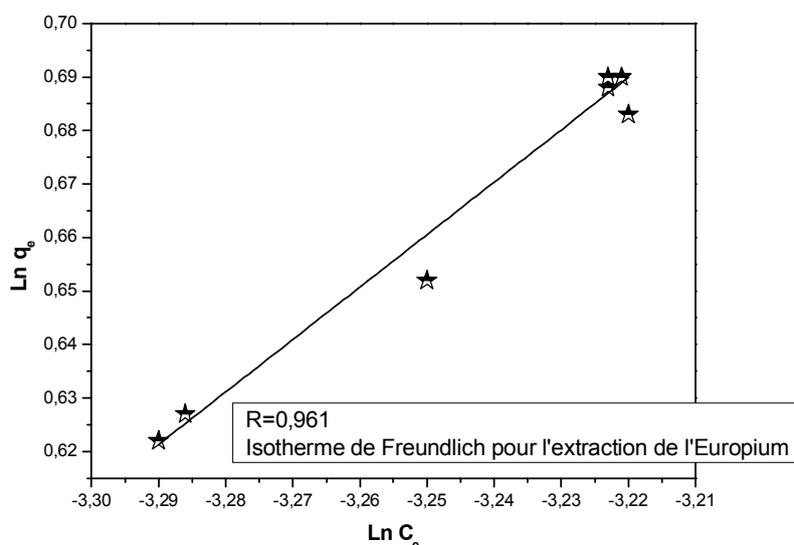
Figure (II.13): Isotherme de Langmuir pour l’extraction de l’Europium

La figure (II.13) précédente montre que la courbe C_e/q_e en fonction de C_e n'est pas une droite ce qui montre que l'adsorption des ions Eu (III) sur le charbon actif ne suit pas le modèle de Langmuir.

II-5-2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion Europium sur notre charbon actif. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure(II.14).

$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (12)$$



Figure(II.14): Isotherme de Freundlich pour l'extraction de l'Europium

La linéarité de $\ln q_e = f(C_e)$ suggère que l'adsorption de l'Eu (III) suit le modèle de Freundlich.

II-6 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de l'Europium (III) par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (13)$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (14)$$

De ces deux équations on tire l'expression suivante:

$$\text{Ln}K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (15)$$

Où R: constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d et le coefficient de distribution de l'Europium(III) entre les deux phases, aqueuse et solide.

Le K_d , le coefficient de partage de l'ion d'Europium, à l'équilibre, entre la phase charbon actif et la phase aqueuse, est définie par la relation:

$$K_d = \overline{U(\text{VI})}/U(\text{VI})_{\text{aq}} \quad (16)$$

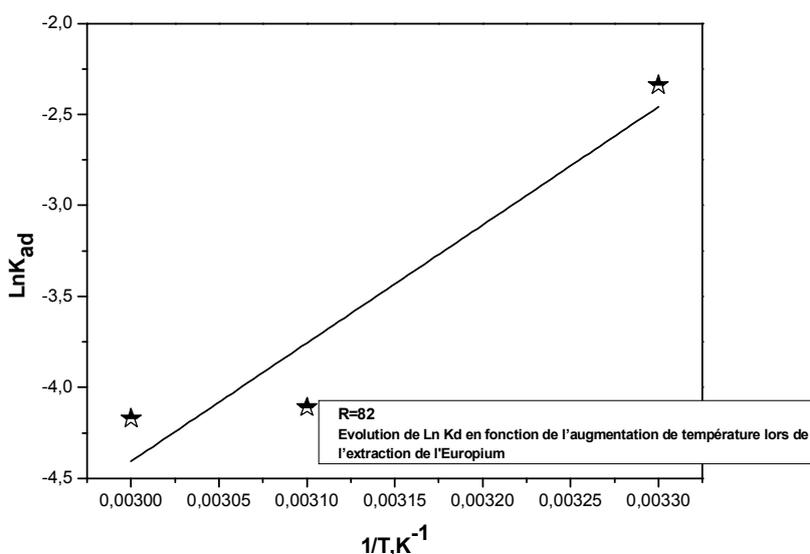


Figure (II.15): Evolution de Ln Kd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de l'Europium.

La courbe de la figure (IV.14) est une droite

$$\text{Ln}K_d = -23,884 + 6492,857 * 1/T \quad (17)$$

de coefficient de corrélation, $R = 0,82$

La comparaison entre l'équation (13) et la relation donnant la droite de la figure (III.15) (éq.17), donne:

$$-23,884 = \Delta S / R = \square \Delta S = -23,884 \times 8,314 = -47,29 \text{ cal/mol.K}$$

et

$$6492,857 = - \Delta H / R = \square \Delta H = - 6492,857 \times 8,314 = -12,945 \text{ kcal /mol.}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \square \Delta G = -1,14 \text{ kcal/mol} \quad (18)$$

La valeur négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (sorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔH montre le caractère exothermique de l'extraction.

Tableau (II.1): paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion d'Europium par le charbon actif.

Paramètres Thermodynamiques	Valeurs
ΔH , kcal/mol	-12,945
ΔS , cal/mol.K	-47,29
ΔG , kcal/mol	-1,14

Si on suppose que le ΔH et le ΔS soient constants dans l'intervalle de température [298 – 333 K], on note que les valeurs de ΔG de la sorption de l'ion d'Europium par le charbon actif sont négatives (tableau II.1), ce qui indique que le processus d'extraction est spontané.

b. Préparation d'une solution CH_3COONa à 0,1 M

Dans une fiole jaugée de 250 mL, introduire 2.05g de CH_3COONa . Dissoudre dans une petite quantité d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Dans une fiole jaugée de 1000 mL Mélanger les deux solutions pour avoir une solution tampon de $\text{pH} = 3.2$ introduire un volume de 972.76ml de CH_3COOH + un volume de 27.24 mL de CH_3COONa .

I-4-3 Préparation d'une solution d'euporium 10^{-4} mol/L

Dans une fiole jaugée de 250mL, introduire un masse de 0,0568 g de Nitrate d'Euporium $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M_m = 455$ g/mol) et solubiliser le solide dans un minimum d'eau distillée. Compléter avec jusqu'au trait de jauge.

I-4-4 Préparation de la solution mère du Rose Bengale à 10^{-3} mol/L

Nous avons préparé une solution mère, en pesant 1,0176g de Rose Bengal ($\text{C}_{20}\text{H}_2\text{Cl}_4\text{Na}_2\text{O}_5$), ($M_m = 1017,64$ g/mol), qu'on dissout dans une fiole de 1000 mL et nous ajoutons de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

I-4-5 Préparation des solutions filles

Les solutions filles sont préparées à partir de la solution mère par dilution. Les résultats de l'analyse spectrophotométrique de l'absorbance sont effectués à la longueur d'onde de 568nm.

Chapitre III : Adsorption du Rose Bengale

III-1 Adsorption du Rose Bengale

De la courbe d'étalonnage, on détermine la concentration correspondante.

A partir de la solution mère, des étalons avec des concentrations ont été préparés. Chaque solution a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 568 nm, qui a été déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés sur la figure (III.1).

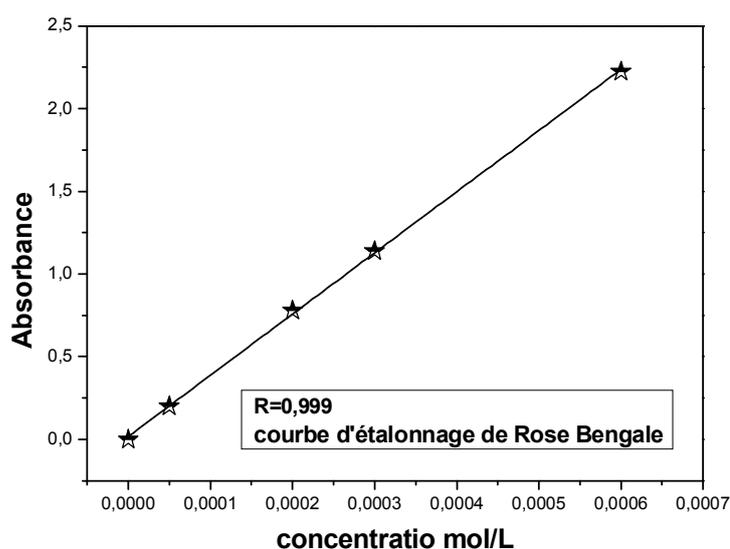


Figure (III.1): Courbe d'étalonnage d'adsorption pour le Rose Bengale

La courbe est une droite avec un coefficient de corrélation de 0,999 vérifiant l'équation de Beer Lambert.

III-2 Etude paramétrique

III-2-1 Détermination du temps d'équilibre du Rose Bengale

*Mode opératoire

Une masse de 0,2 g de charbon actif est ajoutée à 10 mL d'une solution de Rose Bengale de concentration $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L, le tout est agité pendant un temps de 0 minutes, 5, 10, 30, 1h, 2h, 4h et 5 heures puis filtré et analysé.

La concentration à l'équilibre est déterminée en utilisant l'équation de la courbe d'étalonnage.

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (III.2).

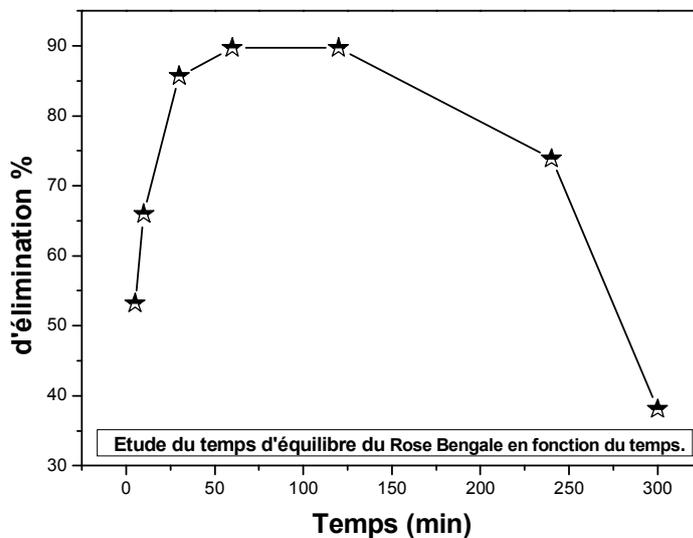


Figure (III.2) : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Rose Bengale en fonction du temps (m=0,2g, V=10mL, T=25C°, pH=6,28).

Nous observons qu'à partir 60 min jusqu'à une durée de 120 minutes, le rendement d'extraction atteint 90% ce qui très intéressant vis-vis de ce colorant.

III-2-2 Effet de la quantité, du support

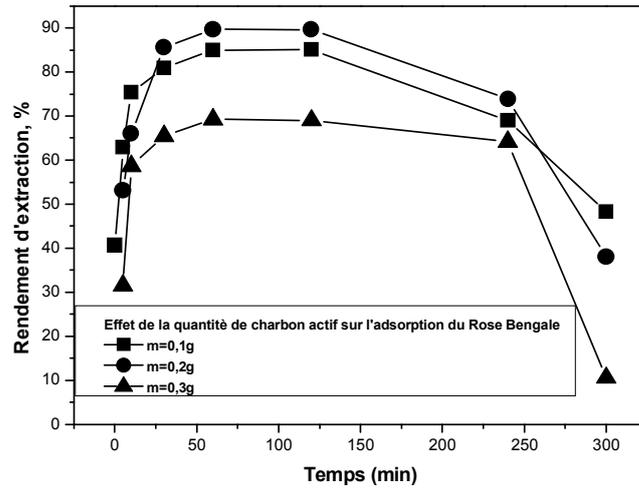


Figure (III.3) : Effet de la quantité de charbon sur l’adsorption du Rose Bengale (V=10mL, T=25C°, pH=6,28)

Il apparait qu’une quantité de 0,2 g de charbon actif est suffisante pour une rétention de 90% du rose Bengale. Au delà de cette masse, le rendement chute causé par la forme pâteuse de l’adsorbant.

III-2-3 Effet de la vitesse d’agitation

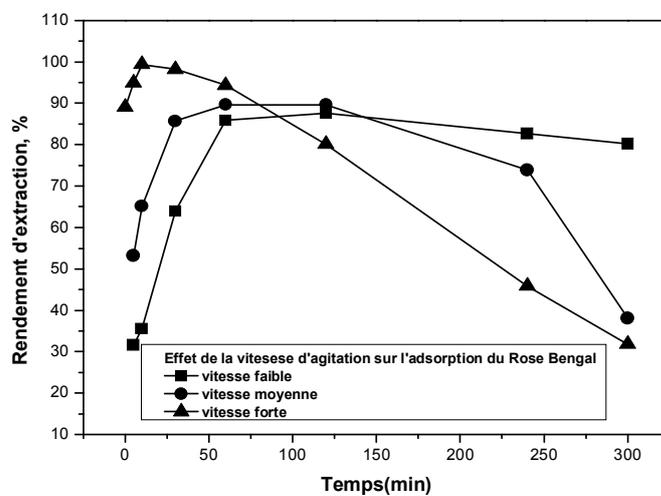


Figure (III.4) : Effet de la vitesse sur l’adsorption du Rose Bengale (m=0,2g, V=10mL, T=25C°, pH=6,28).

Une forte agitation est très favorable pour l'extraction du colorant mais jusqu'à 10 min. Au-delà de cette durée, nous observons l'apparition du phénomène de desextraction.

III-2-4 Effet du pH

Pour réaliser cet effet, on a eu recours à l'ajout de l'acide chlorhydrique pour diminuer le pH.

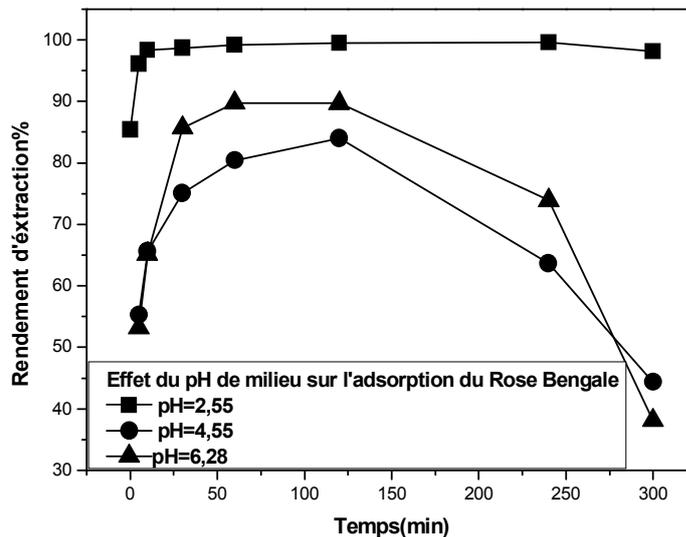


Figure (III.5) : Effet du pH de milieu sur l'adsorption du Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $T=25C^{\circ}$)

L'adsorption de ce colorant est défavorisée par l'augmentation de l'acidité.

III-2-5 Effet de la température

*Mode opératoire

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact intime une quantité de charbon actif (0,2g) et 10mL de la solution de Rose Bengale de concentration $6.10^{-4}mol/L$ et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 25, 35 et 45°C. Le mélange est mis sous agitation pendant (05) heures. Après la séparation des deux phases par filtration, une analyse de la phase aqueuse est effectuée sur UV-Visible.

Les résultats représentés sur la figure (III.6).

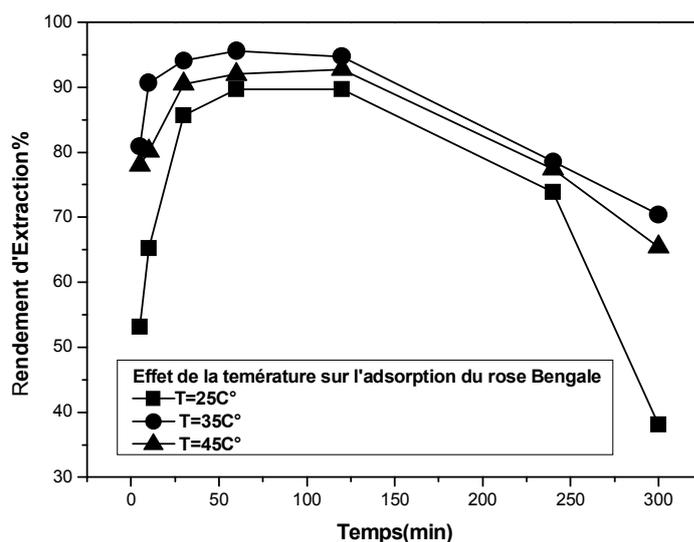


Figure (III.6) : Effet de la température sur l'adsorption du Rose Bengale ($m=0,2g$, $V=10mL$, $pH=6,28$)

Les résultats trouvés concordent avec les travaux antérieurs réalisés utilisant d'autre colorant. L'élévation de la température booste la rétention des colorants.

III-2-6 Effet de la concentration du cation

Des solutions de Rose Bengale à différentes concentrations ont été introduites dans des erlenmeyers de 10mL auxquelles a été ajoutée une masse de charbon actif = 0,2 g et mises sous agitation sur un agitateur magnétique multipostes durant 5 heures. Après que le temps soit écoulé, séparer les deux phases par filtration sur centrifugeuse plus un papier filtre.

Les résultats obtenus sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (III.7).

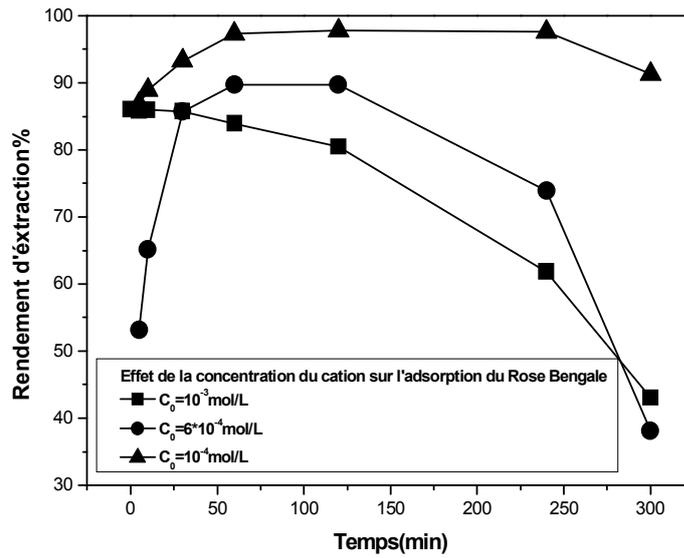
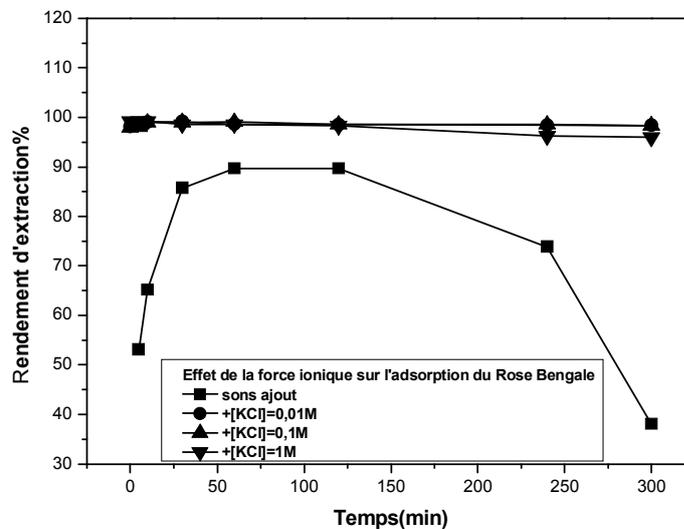


Figure (III.7): Effet de la concentration du cation de charbon sur l'adsorption du Rose Bengale (m=0,2g, V=10mL, T=25C°, pH=6,28).

Le meilleur rendement est obtenu pour une concentration de 10^{-4} M. Une forte concentration de l'adsorbat crée des répulsions entre les ions diminuant ainsi le rendement.

III-2-7 Effet de la force ionique.



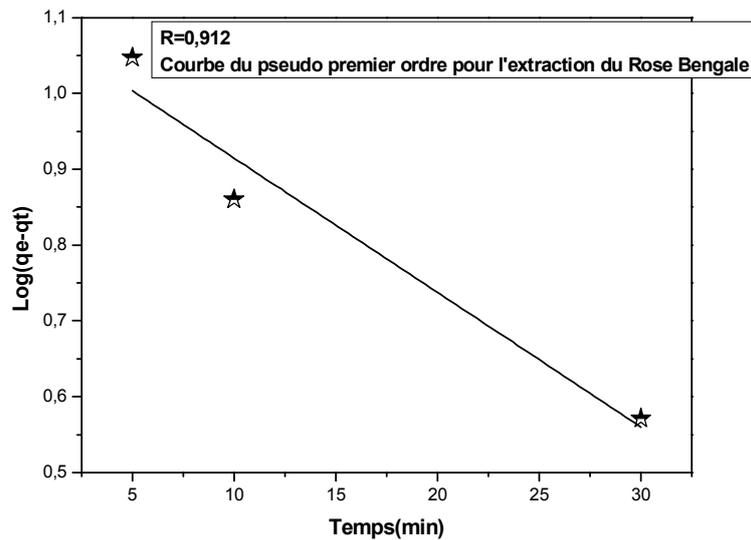
Figure(III.8) : Effet de la force ionique sur l'adsorption du Rose Bengale (m=0,2g, V=10mL, T=25C°, pH=6,28).

L'ajout de KCl avec différentes masses à la solution du colorant booste le rendement jusqu'à 100% rendant le milieu basique.

III-3 Modèle cinétique

III-3-1 Modèle du pseudo premier ordre

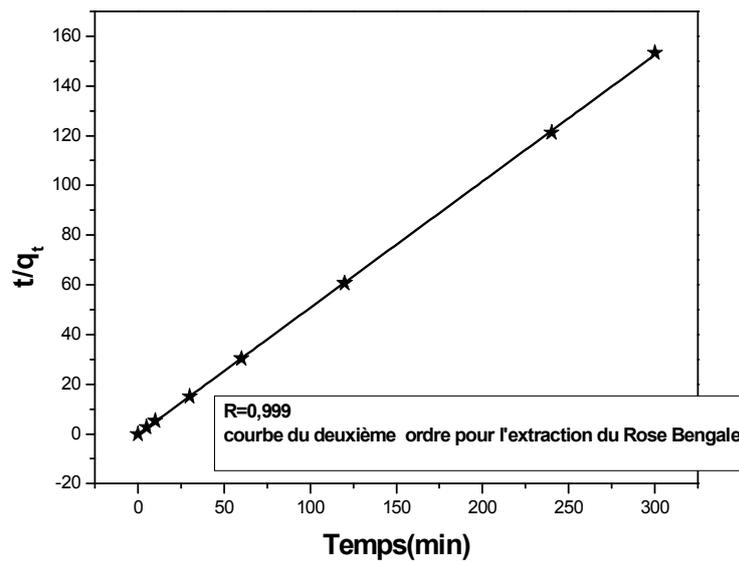
La courbe de $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la figure(III.9).



Figure(III.9): Courbe du pseudo premier ordre pour l'extraction du Rose Bengale par le charbon actif

III-3-2 Modèle du deuxième ordre

La courbe de t/q_t en fonction du temps d'agitation est représentée dans la figure(III.10)



Figure(III.10): courbe du deuxième ordre pour l'extraction du Rose Bengale par le charbon actif

L'obtention d'une linéarité presque parfaite, nous indique que l'adsorption du rose Bengale suit le modèle cinétique du deuxième. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

III-4 Isotherme d'adsorption de l'Europium (III) sur le charbon actif

III-4-1 Isotherme de Langmuir

Les résultats de ces mesures sont regroupés et représentés graphiquement sur la figure (III.11)

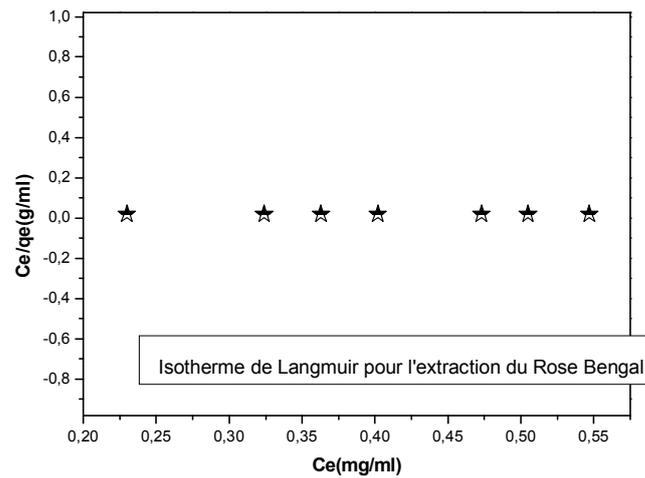
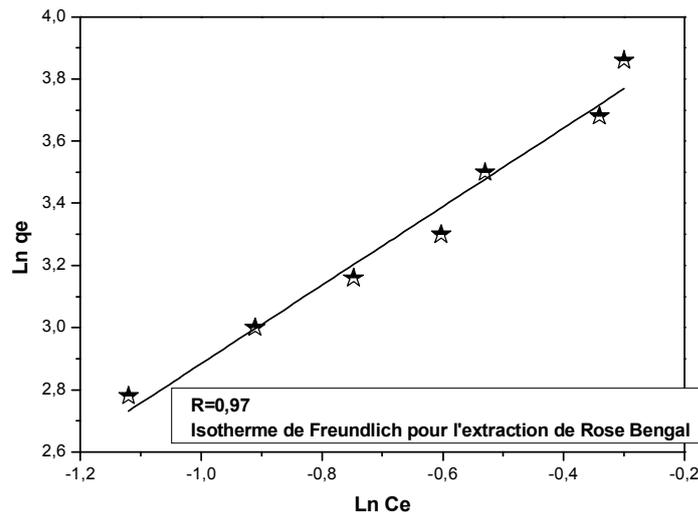


Figure (III.11): Isotherme de Langmuir pour l'extraction du Rose Bengale

Le processus d'extraction du rose Bengale n'est pas adapté au modèle de Langmuir.

III-4-2 Isotherme de Freundlich

Les résultats représentés sur la figure (III.12).



Figure(III.12): Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Rose Bengale

Le modèle de Freundlich décrit bien le processus d'adsorption du colorant par le charbon actif.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le travail présenté a eu pour but de contribuer à l'étude de l'extraction de l'Europium (III) et du Rose Bengale.

Nous sommes parvenus à déterminer l'efficacité de l'extraction en fonction de plusieurs paramètres, tel que l'effet de la masse de l'extractant, l'effet de la vitesse d'agitation, l'effet du pH initial de la phase aqueuse, l'effet de la concentration initiale du métal, l'effet de sel et l'effet de la température.

Les paramètres optimaux de l'extraction de l'Europium pour une concentration de sont $t = 2$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6,25$, une vitesse d'agitation moyenne, en présence du chlorure de potassium de $0,1\text{M}$ dans la phase aqueuse 89 % de Eu(III) sont extraits.

Pour le rose Bengale, les paramètres optimaux sont : $t = 1$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6,28$ et en présence du chlorure de potassium de $0,1\text{M}$ dans la phase aqueuse 100 % de Rose Bengale sont extraits.

L'augmentation de la température a eu un effet négatif sur l'extraction de l'Europium et positive sur le rose Bengale. Ceci est intéressant en vue de récupérer et donc de valoriser nos polluants ainsi que la récupération et la réutilisation de notre charbon. Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été étudiés et les constantes des droites ont été déterminées dans les conditions opératoires utilisées lors de ce travail, le modèle de Freundlich est plus adéquat dans les deux cas.

Durant l'étude thermodynamique sur l'Europium (III), une valeur négative de l'énergie libre a été obtenue, ce qui indique que le phénomène d'extraction est spontané. Cependant la valeur négative de ΔH montre que le processus est exothermique. La valeur négative de ΔG indique la grande affinité du complexe adsorbé à pénétrer les pores du charbon actif. La valeur négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (sorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction. Le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion Europium et du Rose Bengale par le charbon actif.

Perspectives

Les résultats trouvés nous permettent d'envisager :

- Compléter le travail déjà entamé.
- Tester d'autres charbons de diverses origines.
- utiliser d'autres matériaux

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

- [1] M. Cox; 12th Romanian international conference on chemistry and chemical engineering, 13-15 September 2001, Bucharest – Romania, (2001).
- [2] M. N. Gandhi et S. M. Khopkar; Solvent Extracriion in the Process Industries, Poc. ISEC 93 edited D.H. Logsdail et M. J. Slater, Elsevier Applied Science 3, p. 1671, (1993).
- [3] G. D. Christian, Analytical chemistry, Ed John Willey and Sons, chap. 16 (1994)
- [4] N. Bouziane, thèse de doctorat: Elimination du 2- merptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et sur le charbon actif en poudre, Constantine; 2007.
- [5] Melle Merad Sarah Nesrine. Extraction liquide- solide de l'ion uranyle par l'acide polyéthylèneimineméthylénéphosphonique. Magister. Tlemcen.2012
- [6] Benharrat, L «Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin d'étude. Université de Mostaganem 2004-2005.
- [7] Operations technique. Institut Algérien du pétrole. 1984.
- [8] Elen Fernandez Ibanez « Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous », Thèse de Doctorat, Université de Granada 2002.
- [9] H. Murray, Appl. Clay Sci.17 (2000) 207.
- [10] R. Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [11] EMILLAN.KCLLER, génie chimique pages 340-341.
- [12] Operation technique – transfert de matière.
- [13] C. H. Evans, Episodes from the History of the Rare Earth Elements, Kluwer, (1996).
- [14] A. Lévêque, P. Maestro, Terres rares, Génie des procédés, Techniques de l'ingénieur, (1992).
- [15] Metastatic Melanoma PV-10 Trial Results Encouraging Says Drug Company, Medical News Today, 09 Jun 2009
- [16] Salber D, et al. (2006). "Differential uptake of [18F]FET and [3H]l-methionine in focal cortical ischemia". *Nuclear Medicine and Biology* **33** (8): 1029–1035. doi:10.1016/j.nucmedbio.2006.09.004. PMID 17127177.
- [17] Watson BD, Dietrich WD, Busto R, Wachtel MS, Ginsberg MD (1985). "Induction of reproducible brain infarction by photochemically initiated thrombosis". *Ann Neurol* **17** (5): 497–504. doi:10.1002/ana.410170513. PMID 4004172.

BIBLIOGRAPHIE

- [18] Capinera, John L.; Squitier, Jason M. (2000). "Insecticidal Activity of Photoactive Dyes to American and Migratory Grasshoppers (Orthoptera: Acrididae)". *Journal of Economic Entomology* **93** (3): 662–666. doi:10.1603/0022-0493-93.3.662. PMID 10902313.
- [19] Martin, Phyllis; Mischke, Sue; Schroder, Robert (1998). "Compatibility of Photoactive Dyes with Insect Biocontrol Agents". *Biocontrol Science and Technology* **8** (4): 501–508. doi:10.1080/09583159830018.
- [20] Chan, B; Chan, O; So, K (2008). "Effects of photochemical crosslinking on the microstructure of collagen and a feasibility study on controlled protein release". *Acta Biomaterialia* **4** (6): 1627–1636. doi:10.1016/j.actbio.2008.06.007. PMID 18640085.
- [21] O'Neill A.C., Winograd J.M, Zeballos J.M., Johnson T.S., Randolph M.A., Bujold K.E., Kochevar I.E., Redmond R.W. (2007). "Microvascular anastomosis using a photochemical tissue bonding technique". *Lasers in Surgery and Medicine* **39** (9): 716–722. doi:10.1002/lsm.20548. PMID 17960755.
- [22] Mulroy L., Kim J., Wu I., Scharper P., Melki S.A., Azar D.A., Redmond R.W., Kochevar I.E. (2000). "Photochemical keratodesmos for repair of lamellar corneal incisions". *Invest Ophthalmol Vis Sci* **41** (11): 3335–3340. PMID 11006222.
- [23] Proano C.E., Mulroy L., Erika Jones E., Azar D.A., Redmond R.W., Kochevar I.E. (2004). *Invest Ophthalmol Vis Sci*: 2177–2181.
- [24] Laser Show in the Surgical Suite, Technology Review, March/April 2009
- [25] Laser Show in the Surgical Suite, Technology Review, 02.11.2009
- [26] A new approach to extract multiple distinct conformers and co-existing distinct electronic properties of a single molecule by point-contact method Anirban Bandyopadhyay, Satyajit Sahu, Daisuke Fujita and Yutaka Wakayama, Phys. Chem. Chem. Phys., 2010 view highlights in Royal Society of Chemistry,
- [27] R.weiner, « Eputation des Eaux Résiduaire », Edition Eyrolles. Paris
- [28] Giovanni Vallebona and Giorgio Raspi.; Recovery Of Thorium-Arsenazo III Complex From Very Dilute Solutions By A Bubble Extraction Apparatus; Fresenius. Journal of analytical chemistry, 341, 542-544.1991.
- [29] Sachindra Kumar Datta. Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid Part I; SNADNS Dyes in the Detection and Volumetric Determination of Thorium Chemical Laboratory, Darjeeling Gvernment College, Dereeling, India, 270-277.

BIBLIOGRAPHIE

- [30] J.P.Shukla et al.; A Highly Sensitive Extraction-Photometric Method for the Micro Determination of Americium (III) From Concentrated Nitric Acid Media with Arsenazo III as the Chromogenic Reagent. *Journal of Radionalytical and Nuclear Chemistry*, 100,83-89.1986
- [31] M.G. Grigor'eva et al. A precision Spectrophotometric Method with Internal Referencing for Determining Fission Platinum and Other Metas: I.Palladium. *Radiochemistry*,48,398-402. 2006.
- [32] V.M Shkinev et al, Extraction of Complexes of Lanthanides and Actinides with ArsenazoIII in an Ammonium Sulfate-Poly (Ethylene Glycol)- Water Two-Phase System. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 88, 115-120. 1985.

Résumé

Ce présent travail consiste en l'extraction de l'Europium (III) et du Rose Bengale par un charbon actif suivi par la spectrophotométrie UV/visible et en utilisant l'Arsénazo (III) comme indicateur.

Les paramètres optimaux de l'extraction de l'Europium pour une concentration de 10^{-4} M sont : $t = 2$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6.25$, $T = 25^\circ\text{C}$ et une vitesse d'agitation moyenne. En présence du chlorure de potassium de $0,1\text{M}$ dans la phase aqueuse 89 % sont extraits.

Pour le rose Bengale, les paramètres optimaux sont : 10^{-4} M, $t = 1$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6.28$, $T = 25^\circ\text{C}$ et en présence du chlorure de potassium de $0,1$ M dans la phase aqueuse 100 % de Rose Bengale sont extraits.

La température a un effet négatif sur le rendement d'extraction de l'Europium et positif sur celui du rose Bengale.

Mots clés : Extraction Liquide-Solide, charbon actif, Europium (III), Rose Bengale, Arsénazo (III).

Abstract

The present work concerns the europium and rose bengale extraction by an activated charcoal followed by UV/V spectrophotometric measurements using arsénazo (III) as indicator.

The optimal parameters for europium extraction are : 10^{-4} M, $t = 2$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6.25$, $T = 77^\circ\text{F}$ and a medium stirring. When adding 0.1M of potassium chloride to the europium solution, the extraction yield reaches 89%.

For rose bengale dye, the optimal parameters are : 10^{-4} M, $t = 1$ h, $m = 0,2$ g, $\text{pH} = 6.28$, $T = 77^\circ\text{F}$ and strong stirring.

The temperature effect is negative for the europium extraction yield, whereas, it is positive for rose bengale dye.

Mots clés : Liquid-Solid Extraction, activated charbon, Europium (III), Rose Bengale dye, Arsénazo (III).