



**MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ «Abbès LAGHROUR» KHENCHELA
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE**



Département des Sciences de la Matière

N° de série :.....

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique et environnement

Intitulé :

Détermination de la Surface Spécifique d'un Charbon Actif Commercialisé par Adsorption

Réalisé par: -Bendjema Soria
- Litim Nadjat

Dirigé par: Dr. Hezil Naouel

Membres de jury :

Mme Maameria Leila *MCB présidente*
Mme Boussekine Houda *MAA Examineur*

Présenté le 25/06/2018

REMERCIEMENT

Mes sincères remerciements à dieu, le tout puissant de m'avoir donné la force, la volonté et le courage pour concrétiser ce travail.

*Mon grand respect à mon encadreur le Dr : **Hezél Naouel** pour le grand honneur qu'elle m'a fait en acceptant de m'encadrer ainsi que pour ses compétences scientifiques, ses conseils et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce travail.*

Je remercie les membres du jury Mme Maameria Leïla et Mme Boussekine Houda qui ont accepté de juger ce travail.

Sans oublier tous ceux qui ont aidé de près ou loin dans la réalisation de ce modeste travail ainsi qu'à tous les enseignants qui ont contribué à notre formation.

A vous tous merci

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

A la mémoire de ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur

A mon frère : Issam, Nabil et ma sœur Akila

A mes cousins : Abba, Nounou , Noura, Ghani ,Imad,

Aux bébés : Rinad ,Abd elbesat, Mendher

A mes amis: Nadjet , Wahiba, Mohamed hezil, Sirid, Riad chakheb

A toute ma famille

A tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à:

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices,
leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs
prières tout au long de mes études,
Celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout
au long de ce projet :*

*Mon mari Abderrahim, mes petites filles Djana et
Tasnim*

*A mes frères : Hossem et sami et leurs femmes
Hassiba et Nadia*

*A mes sœurs : Sousou , Samiha , Khawla et Manel
Sans oublié ma belle sœur Imen et mes beaux-
parents et Ma tante Beldia*

Que j'aime

*A toute ma famille, et mes amis, A mon binôme
Souria et toute la famille Laouar. Et à tous ceux
qui ont contribué de près ou de loin pour que ce
projet soit possible, je vous dis merci.*

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	06
Tableau I.2 : Différentes matières premières pour préparer le charbon actif	20
Tableau I.3 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants	22
Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante	26
Tableau III.1: Caractéristiques physico- chimiques du bleu de méthylène	35
Tableau III.2 : les valeurs de l'absorbance pour l'établissement de la courbe d'étalonnage	38
Tableau III.3 : Constantes de Freundlich et de Langmuir	42

Liste des figures

Figure I.1: les six types d'isothermes selon la classification IUPAC	14
Figure I.2 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	18
Figure I.3: Charbon actif en grain	18
Figure I. 4: Charbon actif en poudre	19
Figure I.5 : Structure des pores du charbon actif	22
Figure I.6 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant).	23
Figure II.1: Formule chimique d'azoïque	28
Figure II.2: Formule chimique de l'antraquinone	28
Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes	29
Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri	29
Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo	30
Figure II.6: Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères 1:2	30
Figure II.7 : Le bleu de méthylène	32
Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène	32
Figure III.1: Le bleu de méthylène (BM)	35
Figure III.2: Charbon actif en grain	36
Figure III.3: La solution mère de BM à 20 mg L ⁻¹	36

Figure III.4: les solutions standards des concentrations différentes de BM	37
Figure III.5: Spectrophotomètre UV Visible	37
Figure III.6: courbe d'étalonnage de du bleu de méthylène	38
Figure III.7: Charbon actif	39
Figure III.8: un bain agitateur thermostaté	39
Figure III.9 : isotherme d'adsorption de BM à 25°C	40
Figure III.10 : isotherme de Langmuir à 25°C	41
Figure III.11 : isotherme de Freundlich à 25°C	42

LISTE DES ABREVIATION

Ads : adsorption.

CA : Le charbon actif

CAG : Charbon actif en grain

CAP: Charbon actif en poudre

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

BM : Blue de méthylène.

Sommaire

Introduction générale	02
CHAPITRE I: Généralités Sur L'adsorption	
I.1. Généralités.....	05
I.2. Historique.....	05
I.3. Le phénomène d'adsorption	05
I.3. 2. Adsorption physique (la physisorption).....	05
I.3. 1. Adsorption chimique (la chimisorption)	06
I.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	06
I.4.1. La température.....	07
I.4.2. La nature de l'adsorbant.....	07
I.4.2.1. La surface spécifique.....	07
I.4.2.2. La structure de l'adsorbant.....	07
I.4.2.3. La polarité.....	07
I.4.3. La Nature de l'adsorbat.....	07
I.4.4. La Surface spécifique.....	08
I.5. Mécanismes d'adsorption.....	08
I.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	08
I.5.2. Adsorption par liaison hydrogène.....	08
I.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals.....	08
I.5.4. Rétention hydrophobe.....	09
I.6. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	09
I.6.1. Capacité d'adsorption.....	09
I.6.2. Concept d'isotherme d'adsorption.....	09
I.6.3. Modèles d'isothermes	10
I.6.3.1. Isotherme de Langmuir.....	10
I.6.3.2. Isotherme de Freundlich.....	11
I.6.3.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller).....	11
I.6.4. Les isothermes d'adsorption.....	12
I.7. Domaine d'application de l'adsorption	14
I.8. Adsorbants.....	15
I.8.1. Zéolites.....	15

I.8.2.	Alumines.....	15
I.8.3.	Argiles.....	16
I.8.4.	Gels de silice.....	16
I.8.5.	Adsorbants à base de polymères.....	16
I.8.6.	Charbon actif.....	16
I.9.	Charbon actif.....	17
I.9.1.	Historique.....	17
I.9.2.	Définition.....	17
I.9.3.	Différents types de charbon actif.....	18
I.9.3.1.	Charbon actif en grain (CAG).....	18
I.9.3.2.	Charbon actif en poudre (CAP).....	18
I.9.4.	Propriétés physico-chimiques du charbon actif	19
I.9.4.1.	La dureté.....	19
I.9.4.2.	Le taux de cendre	19
I.9.4.3.	Les fonctions de surface.....	19
I.9.5.	Préparation du charbon actif.....	20
I.9.5.1.	Le séchage de la matière première.....	20
I.9.5.2.	Activation des charbons actifs.....	20
I.9.6.	Caractéristiques du charbon actif.....	21
I.9.6.1.	Volume poreux et taille des pores.....	21
I.9.6.2.	Surface spécifique	22
I.9.7.	Utilisations du charbon actif.....	23

CHAPITRE II : Les Colorants

II.1.	Introduction	25
II.2.	Histoire des colorants	25
II.3.	Définition des colorants.....	25
II.4.	Classification des colorants.....	26
II.4.1.	Classification technologique ou (appellation usuelle).....	26
II.4.2.	Classification technique.....	26
II.4.2.1.	Les colorants naturels.....	27
II.4.2.2.	Les colorants synthétiques.....	27
II.4.3.	Classification chimique.....	27
II.4.3.1.	Colorants azoïques.....	28

II.4.3.2. Colorants anthraquinoniques.....	28
II.4.3.3. Colorants indigoïdes.....	28
II.4.4. Classification tinctoriale.....	29
II.4.4.1. Colorants basiques ou cationiques.....	29
II.4.4.2. Colorants acides ou anioniques.....	30
II.4.4.3. Colorants à complexe métallique.....	30
II.4.4.4. Colorants réactifs.....	31
II.5. La toxicité des colorants.....	31
II.6. L'utilisation des colorants.....	31
II.7. Rôle des colorants.....	31
II.8. Bleu de méthylène.....	32
II.9. Utilisation du BM	33

CHAPITRE III: Partie Expérimentale

III.1. Généralités	35
III.2. Matériels et méthode	35
III.2.1. Adsorbats et Adsorbant.....	35
III.2.2. Bleu de méthylène	36
III.2.3. Adsorption de BM	36
III.2.3.1. Préparation de la solution mère étalon de BM à 20 mg L ⁻¹	36
III.2.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	37
III.3. Adsorption et Isothermes d'adsorption	38
III.3.1. Adsorption de BM à 25°C	38
III.3.2. Linéarisation des isothermes d'adsorption en mode statistique	40
III.3.3. Modélisation de Langmuir	40
III.3.4. Modélisation de Freundlich	41
III.4. Détermination de la surface spécifique	42
Conclusion générale	45

Bibliographies

Introduction Générale

Introduction générale

Le charbon actif commercial est un matériau adsorbant de haute performance avec un grand nombre d'applications à savoir dans l'assainissement des eaux souterraines contaminées et des déchets industriels, tels que les effluents colorés. Les méthodes classiques de purification de l'eau sont plutôt coûteuses et parfois peu adaptées au traitement des effluents. La plupart des colorants sont conçus pour résister aux conditions environnementales telles que la lumière solaire, les effets du pH et les attaques microbiennes. Il est souhaitable d'éliminer la coloration causant la contamination des effluents avant leur rejet dans la nature.

L'élimination du bleu de méthylène a été étudiée par des matières premières naturelles, non seulement en raison de sa toxicité, mais aussi de sa couleur. Son adsorption donne une bonne indication de l'existence de mésopores dans la surface spécifique du charbon actif [1]

Cependant l'adsorption de bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse et une des méthodes de détermination de la surface des solides, avec les méthodes basées sur l'adsorption de gaz, Bien qu'il ait été considéré comme utile dans l'étude de la structure des pores des adsorbants, de substances couvrant une gamme de molécules pourrait agir comme des «sondes moléculaires». Une série de substances qui pourraient être adsorbées à partir d'une solution aqueuse, dont l'un était le bleu de méthylène. Cette utilisation du bleu de méthylène est ouverte à un certain nombre d'objections, qui devraient être surmontées avant que la méthode puisse être considérée comme saine, taille et forme de la molécule adsorbée: supposant que 1 mg de bleu de méthylène a été adsorbé par 1 m² de surface.

Dans cette étude, l'attention s'est portée sur la détermination de la surface spécifique d'un charbon actif commercial par adsorption de bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses.

Ce travail se divise en trois chapitres:

Le premier chapitre a pour objectif de donner un aperçu sur le phénomène d'adsorption, ces types, les différents facteurs influençant l'adsorption et les différents modèles d'isothermes.

Dans le second chapitre nous parlerons sur les colorants comme polluants ; leurs différentes classification et on évoquera particulièrement le bleu de méthylène.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude expérimentale qui a pour objectif l'adsorption de bleu de méthylène sur charbon actif en milieu aqueux, et la modélisation des isothermes d'adsorption à savoir ; Langmuir, Freundlich par la suite la détermination approximative de la surface spécifique de cet échantillon.

Et on terminera notre étude par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Généralités sur l'adsorption

I.1. Généralités

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). L'adsorption est un phénomène d'interface dû aux interactions entre les particules du fluide et la surface du solide adsorbant. Le charbon actif est l'un des adsorbants les plus utilisés dans ce procédé, il possède des surfaces spécifiques importantes allant de 700 à 2000 m² /g ce qui rend le charbon actif un bon adsorbant [2].

I.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [3].

I.3. Le phénomène d'adsorption :

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [4]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [5]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [6]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

I.3.1. Adsorption physique (la physisorption) :

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [8].

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal .mol⁻¹ ou plus.

Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [9].

I.3.2. Adsorption chimique (la chimisorption) :

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [7].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide.

Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [10].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'équilibre	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfait	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouche	Formation de monocouche

I.4. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant. [11]

I.4.1. La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures [11].

I.4.2. La nature de l'adsorbant

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

I.4.2.1. La surface spécifique

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé [12].

I.4.2.2. La structure de l'adsorbant

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

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans le processus d'adsorption cinétique globale du [12].

I.4.2.3. La polarité

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

L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant [13].

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant.

I.4.3. La Nature de l'adsorbant

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

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

I.4.4. La Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [12].

I.5. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [14]

I.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

I.5.2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (Oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbant, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

I.5.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes.

Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

I.5.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

- Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH [15]. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.
- D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [16]. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

I.6. Différents types d'isothermes d'adsorption

I.6.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant ...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [17]

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (A-1)$$

Sachant que :

Q_{ads} : Capacité d'adsorption du support ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$.

C_e : Concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'équilibre.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

I.6.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [17]. Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [19].

I.6.3. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées :

I.6.3.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [20] :

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [21]:

$$Q_{ads} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{A-2})$$

Avec :

Q_{ads} : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);
 b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant- adsorbat.

La linéarisation de l'équation (A-2) conduit à l'équation suivante [22] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{a} \quad (\text{A-3})$$

I.6.3.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [23] :

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{A-4})$$

Q_{ads} et C_e étant la capacité d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) respectivement.

K_f et n, constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (A-4) pour donner :

$$\text{Ln } Q_{ads} = \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + \text{Ln } K_f \quad (\text{A-5})$$

I.6.3.3. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait

intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [24]:

$$\frac{q_{ads}}{q_m} = \frac{k_b \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) [1 + (k_b - 1) \frac{C}{C_0}]} \quad (I-6)$$

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

q_{ads} : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

K_b : Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-6) en C/q e $(C_0 - C)$ en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_b et q_m .

$$\frac{C}{q_{ads}(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m k_b} + \frac{k_b - 1}{q_m k_b} \left(\frac{C}{C_0}\right)$$

I.6.4. Les isothermes d'adsorption

L'étude des interfaces gaz-solides a suscité, depuis plus d'un siècle, un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé tant par l'importance des interfaces dans la compréhension des interactions moléculaires, que par la richesse et la diversité des applications technologique exploitant ces phénomènes (catalyse hétérogène, filtration et purification).

Les mesures expérimentales des quantités adsorbées V en fonction de la pression P à température constante T , peuvent être représentées sous la forme de courbes isothermes d'adsorption $V = f(P)$.

Pour un couple adsorbat-adsorbant donné, la quantité adsorbée dépend de la température et de la pression. La forme des isothermes dépend quant à elle de la surface du solide étudié et fournit des informations sur le processus d'adsorption ; l'analyse quantitative de l'isotherme permet la détermination de l'aire spécifique c'est à dire l'aire par unité de masse du solide étudié.

Pour ces raisons et parce qu'elles peuvent être mesurées directement, les isothermes d'adsorption constituent un des moyens les plus utilisés dans les études de caractérisation superficielle des solides.

Les solides et leurs surfaces peuvent se distinguer entre autre par leurs natures (métaux, argiles...), leurs étendues et leurs degrés d'homogénéité. Certains solides peuvent posséder en outre une structure poreuse, ce qui se traduit par des isothermes d'adsorption différentes. Les formes d'isothermes les plus couramment rencontrées sont regroupées selon la classification établie par Brunauer, Deming, et Teller en cinq catégories ; une sixième catégorie concerne les isothermes à marches et sera abordée séparément. Les six catégories constituent la classification de (IUPAC), elles sont représentées sur la (figure I.1)

- ✓ L'isotherme de type **I** est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante (pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores, c'est-à-dire des pores de diamètres inférieurs à 2 nm selon la classification IUPAC. Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface du solide.
- ✓ Les isothermes de type **II** sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbat-adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m adsorbée au point B (figure I.1), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.
- ✓ Les isothermes de type **III** sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.
- ✓ Les isothermes de types **IV** et **V** ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des

pores de petits diamètres appelés méso pores (pour lesquels les diamètres sont compris approximativement entre 2 et 50 nm).

Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat.

✓ L'isotherme de type **VI** est caractéristique de l'adsorption sur une surface uniforme. L'adsorption s'effectue couche par couche ce qui se traduit sur la courbe par une succession de marches sur le tracé de l'isotherme.

Cette classification reste néanmoins très simplifiée puisque les isothermes mesurées expérimentalement sont souvent plus complexes et relèvent d'une combinaison de plusieurs des types I à VI.

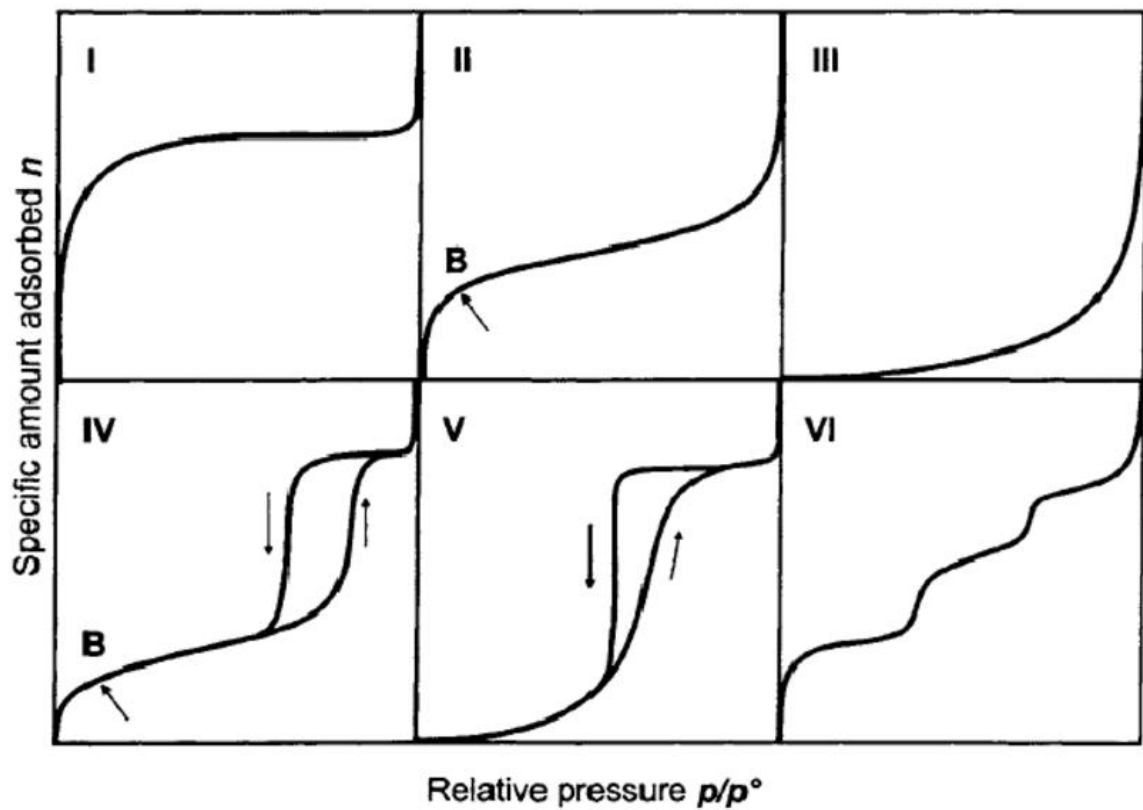


Figure I.1: les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

I.7. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [26] :

- Séchage

- Traitement des huiles
- Traitement des gaz
- Industrie textile
- Décoloration et traitement des eaux

I.8.Adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, atteignant même quelques milliers de $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [27].

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogènes, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolites, les argiles et les charbons actifs. Il en existe également d'autres : les résines, les polymères ...etc. [28].

I.8.1.Zéolites

Une zéolithe (du grec Zéo : bouillir et lithos : pierre) est un minéral appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Il existe deux sortes de zéolithes : les zéolithes naturelles et les zéolithes synthétiques.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent. Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les zéolithes des autres adsorbants microporeux [29].

Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui limite la capacité d'adsorption. Ainsi, les zéolithes sont moins sensibles à la chaleur que les charbons actifs [30].

Le domaine d'application des zéolithes est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel...etc.

La production mondiale annuelle de zéolithes est de 150000 tonnes par an. Ils sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants [31].

I.8.2.Alumines

Les alumines activées ($\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, baye rite. Elles sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint 350

$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules.

Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides.

La production mondiale annuelle d'alumines s'élève à 75000 tonnes par an [31].

I.8.3.Argiles

Le terme d'argile désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \text{ nm}$).

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse [29].

I.8.4.Gels de silice

Le gel de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium. L'intérieur de chaque graine de silice est composé d'atomes de silicium reliés entre eux par des très fortes polarités du gel de silice.

La structure du gel de silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Sa surface interne se répartit en un nombre infini des pores microscopiques.

Le gel de silice est principalement utilisé comme phase stationnaire pour la chromatographie en phase liquide, il peut également être utilisé comme desséchant ou comme réactif [29].

I.8.5.Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques tels que les polystyrènes, les esters polyacryliques ou les résines phénoliques. Ce sont généralement des matériaux mésoporeux qui ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques et la purification des eaux [27].

I.8.6.Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important.

Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement [31].

I.9.Charbon actif**I.9.1.Historique**

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XXème siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant.

La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz.

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de Conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite [31].

I.9.2.Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m².g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [32].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des méso pores de différents diamètres [31], comme représenté sur la (figure I.2).

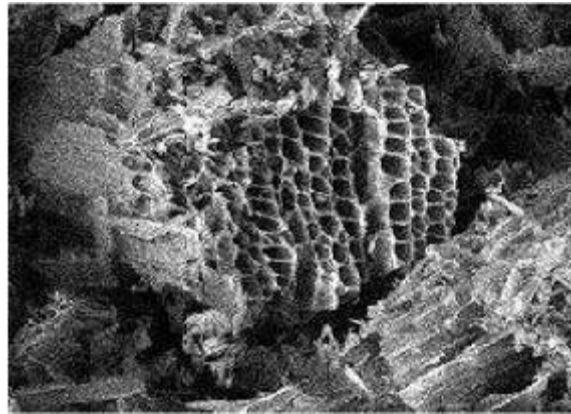


Figure I.2 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [32].

I.9.3. Différents types de charbon actif

I.9.3.1. Charbon actif en grain (CAG)

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.



Figure I.3: Charbon actif en grain [33].

I.9.3.2. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μm) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [29].



Figure I.4: Charbon actif en poudre [34].

I.9.4. Propriétés physico-chimiques du charbon actif [35]

Les caractéristiques physiques des particules de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif.

Ainsi, la granulométrie conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert diffusionnel vers le centre est rapide car le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible).

I.9.4.1. La dureté

Du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...).

Il dépend de la matière première et du niveau d'activation

I.9.4.2. Le taux de cendre

Est aussi à déterminer. Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le taux de cendres est bas, meilleur est le charbon actif.

I.9.4.3. Les fonctions de surface

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels, tels que les

cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des graphène de charbon.

Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet marqué sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces hétéroatomes peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires.

I.9.5. Préparation du charbon actif

En général, le charbon est un matériau carboné poreux, il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite, les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le grignon et les noyaux d'olives, la pulpe de pomme, les pépins d'oranges, les noyaux de dattes, les grains de café, les noyaux d'abricots, les polymères et les déchets carbonés [36].

Le tableau suivant montre les différentes matières premières pour préparer le charbon actif.

Tableau I.2 : Différentes matières premières pour préparer le charbon actif.

Matières premières	Pourcentage en Carbone
Lignite	Environ 70% de carbone
Charbon bitumineux	Environ 80% de carbone
Anthracite	Environ 95% de carbone

I.9.5.1. La matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...

I.9.5.2. Activation des charbons actifs

Les charbons actifs sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes : l'activation physique (deux traitements thermiques successifs : la carbonisation et l'activation) et l'activation chimique (un seul traitement thermique suivi de la mise en contact avec un agent activant).

a) Activation physique : elle se déroule en deux étapes :

- **La carbonisation de la matière première :** elle permet l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât.

Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 1 000°C (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.

- **L'activation physique** : est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700°C et 1 000°C) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2).

b) Activation chimique

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique.

Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première, les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl_2).

Les mélanges solides obtenus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote) à des températures comprises entre 500°C et 900 °C.

Les conditions du traitement thermique dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est ensuite lavé (par exemple à l'acide nitrique HNO_3) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre [37].

I.9.6. Caractéristiques du charbon actif

I.9.6.1. Volume poreux et taille des pores

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes, (figure I.5) [32] :

- ✓ **Les micropores** : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres (2 nm),
- ✓ **Les méso pores** : si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres,
- ✓ **Les macropores** : si le diamètre excède 50 nanomètres (50 nm). [31]

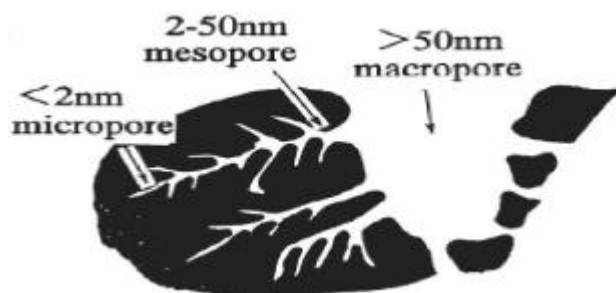


Figure I.5 : Structure des pores du charbon actif [38].

I.9.6.2.Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbant donné [39].

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants

Tableau I.3 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [36]

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	100-2000

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des méso pores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [39], comme représenté sur la (figure I.6).

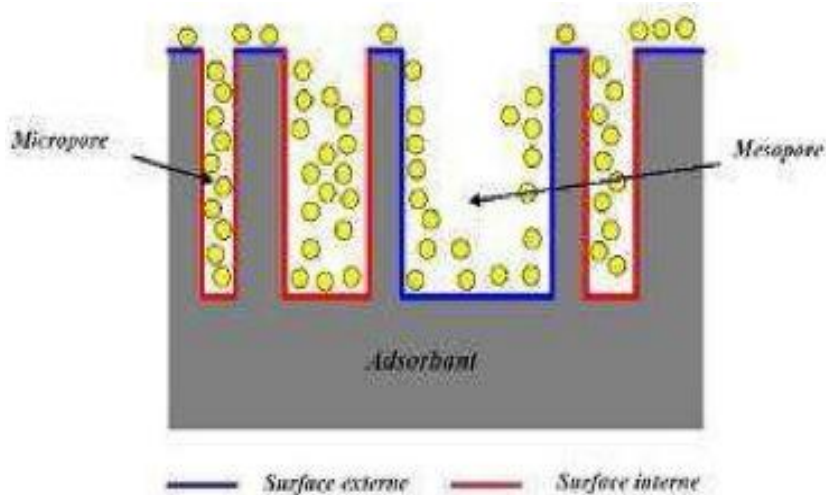


Figure I.6 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant) [39].

I.9.7. Utilisations du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [40] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

CHAPITRE II

Les Colorants

II.1. Généralités :

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et l'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants [41].

II.2.Histoire des colorants :

Au XIX^e siècle, les progrès de la chimie étaient liés à celui de l'industrie textile. Avant 1840, les seuls colorants étaient d'origine naturelle : "minérale, végétale et animale". En France, on cultivait la garance (colorant rouge) en Alsace et dans le Vaucluse. L'indigo pour le bleu, le bois de campeche pour le noir, le rocou pour l'orangé-rouge et les cochenilles pour le rouge. La fabrication du gaz d'éclairage par distillation de la houille laissait un résidu: le goudron, dont on ne savait que faire (de faibles quantités étaient utilisées dans l'industrie). Dès 1840, les chimistes valorisèrent le goudron en tirant par distillation du benzène: C_6H_6 , naphthalène: $C_{10}H_8$, anthracène: $C_{14}H_{10}$... composés peu connus jusque là qui deviendront, très vite, les matières premières de l'industrie des colorants. L'aniline, préparée à partir du benzène sera le produit de base pour la synthèse des colorants.

Deux chimistes (Hofmann et Perkin) jouèrent un rôle important dans l'émergence des colorants synthétiques en synthétisant la quinine et la mauvéine (1856) [42].

II.3.Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces colorants présentés dans le (tableau II.1).

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible de (380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [43].

- ✓ **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans le visible.
- ✓ **Auxochromes** : Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde max et l'intensité du maximum d'absorption

Tableau. II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [44;45]

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

II.4.Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [46].

II.4.1.Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée.

Cette classification comprend trois éléments :

- ✓ Le nom générique de la classe d'application
- ✓ La couleur
- ✓ Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colour index "

II.4.2.Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [47].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- ✓ Colorants naturels
- ✓ Colorants synthétiques

II.4.2.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.)

II.4.2.2. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [48]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [49].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs, et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = yellow ou G = green; B = blue ; 2B = more blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an [50].

II.4.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore (Tableau II.1)

II.4.3.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (- N=N-), unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les mono azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques (figure II.1) [51].

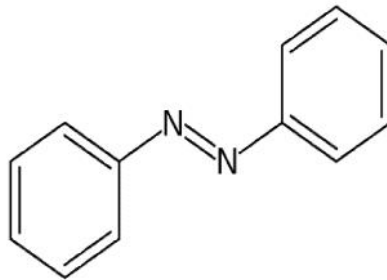


Figure II.1: Formule chimique d'azoïque.

II.4.3.2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure II.2) [52].

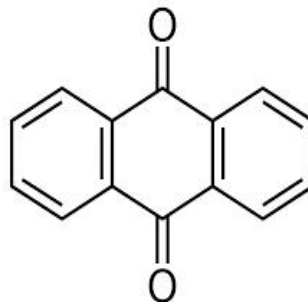


Figure II.2: Formule chimique de l'anthraquinone.

II.4.3.3. Colorants indigoïdes

Leur appellation de l'Indigoïdes dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure II.3) [53].

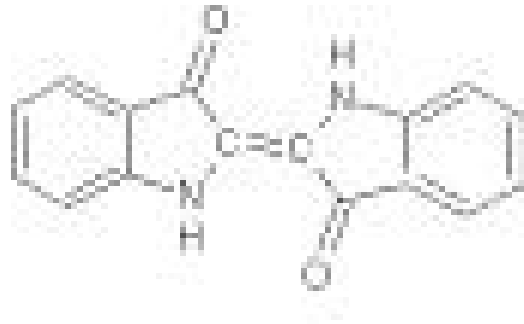


Figure II.3: Formule chimique d'indigoïdes

II.4.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes (figure II.4) [54].

II.4.4.1. Colorants basiques ou cationiques

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes. [55].

Comme exemple de colorant basique fournissant des teintes très brillantes, nous citerons Le Bleu Capri (figure II.4) [56].

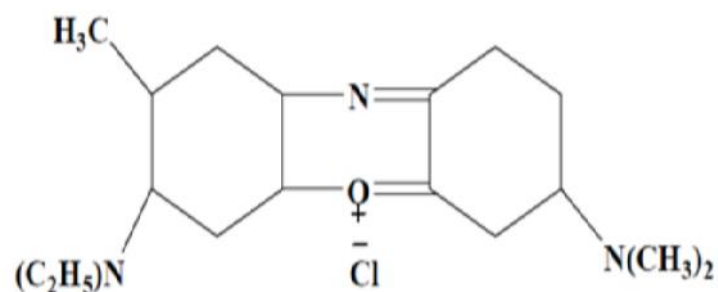


Figure II.4: Formule développée du Bleu Capri.

II.4.4.2. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [57] et sa formulation représente dans la (figure II.5)

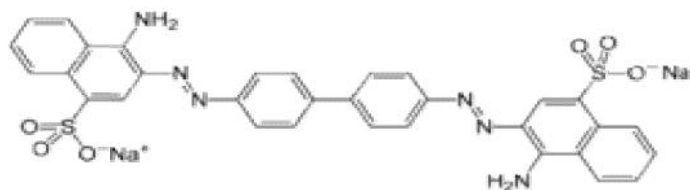


Figure II.5 : Formule développée du rouge Congo.

II.4.4.3. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [56].

Plus de 65 % de la laine est aujourd'hui teinte à l'aide de colorants au chrome (voir section suivante) ou de colorants à complexes métallifères et environ 30 % du polyamide est teint à l'aide de colorants à complexes métallifères 1:2 [58] et sa formulation représente dans la (figure II.6).

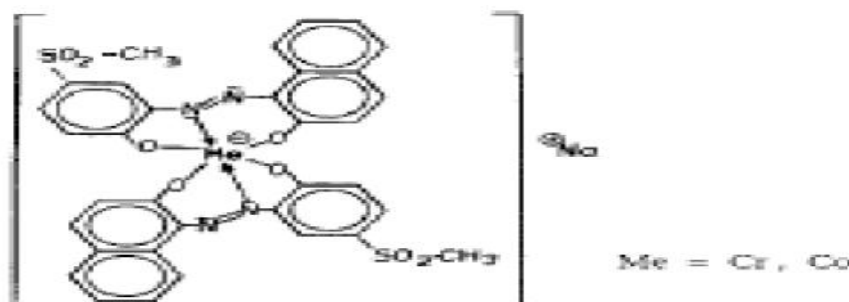


Figure II.6: Structures moléculaires de colorants a complexes métallifères 1:2.

II.4.4.4. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [59]

II.5. La toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. A l'exemple de la directive européenne de 1988 qui approuve le rejet de l'annexe I et de l'annexe II du jaune 2G et du brun FK. Ce dernier serait tenu pour responsable de certaines formes de dégénération du squelette. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements phtalogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [60].

II.6. L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme : Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%. Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [56].

II.7. Rôle des colorants

La couleur d'un aliment possède généralement un effet sur notre perception de celui-ci, elle peut augmenter, par exemple, l'appétence du consommateur. Les colorants sont des additifs qui permettent d'améliorer et/ou de modifier l'aspect d'un aliment. Ils n'ont aucune valeur nutritive mais permettent, en améliorant l'aspect, de donner envie de consommer cet aliment. Car, ce sont la forme et la couleur qui permettent au premier abord de reconnaître un aliment; la couleur ayant une très grande influence sur notre perception subjective de l'aliment. En effet, des crêpes bleues, par exemple, ne sont pas appétissantes bien qu'elles aient exactement le même goût que des crêpes de couleur normale. Les colorants sont donc des additifs essentiels pour la consommation et sont ainsi utilisés à différents niveaux par l'industrie alimentaire :

- ✓ pour redonner l'apparence originale à un aliment.
- ✓ pour assurer l'uniformité de la couleur.

- ✓ pour intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur [61].

II.8. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est une molécule organique. Il est aussi appelé méthylthioninium ou chlorure de tétraméthylthionine. Cette molécule existe sous deux formes :

- une forme oxydée bleue ;
- une forme réduite incolore.

Ses propriétés sont utilisées pour des expériences de biochimie. Par exemple, en présence de glucose, le bleu de méthylène perd sa coloration bleue car il est réduit par le glucose. Mais si on secoue la solution, le bleu peut réapparaître par oxydation.



Figure II.7 : Le bleu de méthylène [62 ; 63]

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ et sa masse molaire est de 319.85 mol/g. C'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la (figure II.8). [64]

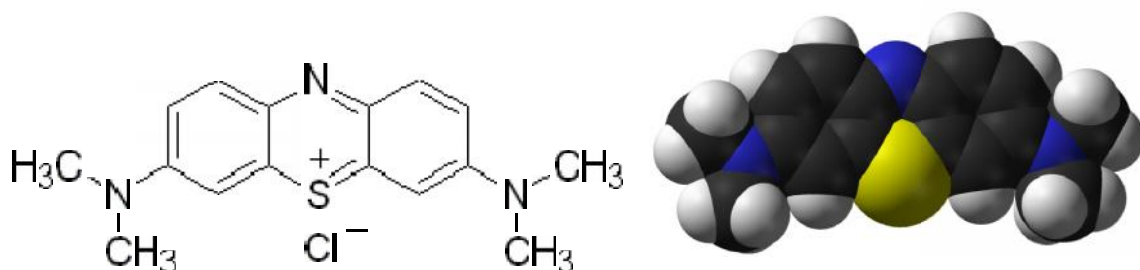


Figure II.8: Structure chimique du bleu de méthylène

II.9.Utilisation du BM :

Il est utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore. On l'utilise dans la fameuse expérience de la bouteille bleue [65].
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple les trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie) ou de préciser le trajet d'une fistule. Il est aussi utilisé lors de chimiothérapie anti-cancéreuse comme antidote à l'ifosfamide afin de prévenir les crises de convulsions liées à la neuro-toxicité du produit.
- Le bleu de méthylène est utilisé en quantité importante pour lutter contre la méthémoglobine.
- Si ingéré, il peut colorer l'urine et les selles.
- Il peut servir d'antiseptique, notamment en aquariophilie ou en traitement d'appoint des plaies superficielles (chez le cheval par exemple).

CHAPITRE III

Partie Expérimentale

III.1. Généralités

L'élimination du bleu de méthylène a été étudiée par des matières premières naturelles, non seulement en raison de sa toxicité, mais aussi de sa couleur. Son adsorption donne une bonne indication de l'existence de mésopores surface spécifique du charbon actif.

III.2. Matériels et méthode

III.2.1. Adsorbats et Adsorbant

L'adsorbats étudiés est Le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun des effluents colorés.

Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants [65]



Figure III.1: Le bleu de méthylène (BM)

Ca structure chimique et ses caractéristiques sont représentée dans le (Tableau III.1)

Tableau III.1: Caractéristiques physico- chimiques du bleu de méthylène [66]

Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	319,85 g .mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	Élevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

III.2.2. Bleu de méthylène :

Le choix étudié répond aux critères suivants [66]:

- ✓ Solubilité élevée dans l'eau;
- ✓ Tension de vapeur faible;
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/visible;
- ✓ Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène

L'adsorbant : Le solide utilisé pour l'adsorption est un charbon actif



Figure III.2: Charbon actif en grain.

III.2.3. Adsorption de BM**III.2.3.1. Préparation de la solution mère étalon de BM à 20 mg L^{-1} :**

On dissout 0.02 g de BM dans 1000 ml d'eau distillée. La solution a un pH égal à 9,2.



Figure III.3: La solution mère de BM à 20 mg L^{-1}

III.2.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère à 20 mg L^{-1} , nous avons préparé les solutions standards de concentrations 1.10^{-6} ; 2.10^{-6} ; 5.10^{-6} , 7.10^{-6} , $9.10^{-6} \text{ mg L}^{-1}$. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 655 nm et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons (tableau III.2).



Figure III.4: les solutions standards de BM

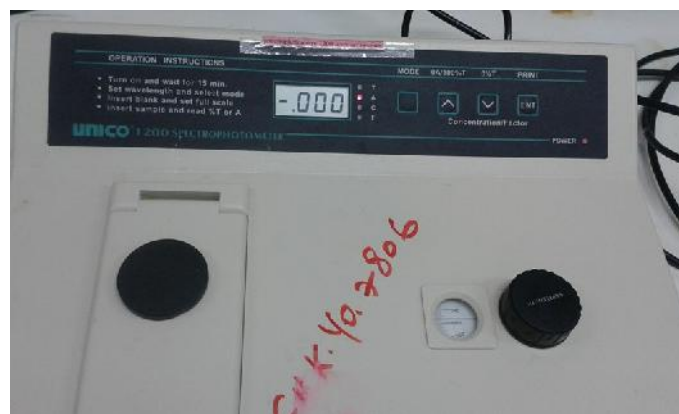


Figure III.5: Spectrophotomètre UV Visible

A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (figure III.6)

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante ; le coefficient de corrélation R^2 et très proche de l'unité.

Tableau III.2 : les valeurs de l'absorbance pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

Concentrations (10^{-6} mol/l)	01	02	05	07	09
Absorbances	0.143	0.271	0.515	0.611	0.844

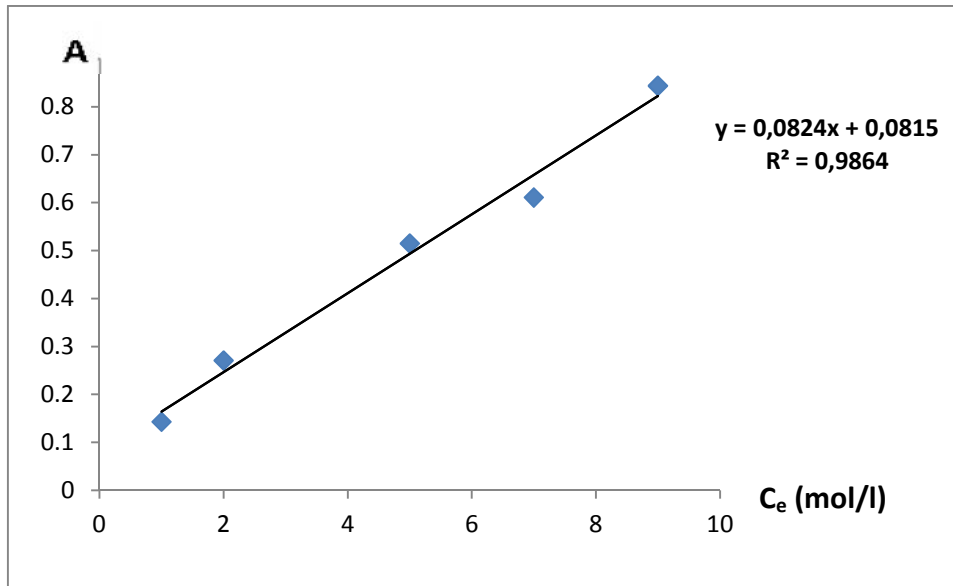


Figure III.6: courbe d'étalonnage de du bleu de méthylène

III.3.Adsorption et Isothermes d'adsorption :

III.3.1.Adsorption de BM à 25°C :

L'expérience d'adsorption consiste dans un premier temps à introduire pour une série de concentrations variant de $1,56 \cdot 10^{-5}$ (mol/l) à $1,56 \cdot 10^{-4}$ (mol/l) une masse de 0.3g de solide (charbon actif) dans un bain agitateur thermostaté, le mélange est agité pendant 30 minutes ,ensuite le surnageant est séparé de solide par centrifugation pendant 15 minutes, est dosé par la suite par spectroscopie U.V à une longueur d'onde =665nm.

La quantité adsorbée est calculée par la méthode des restes :

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C)V}{m}$$

Où :

C_0, C_e : concentration initiale et d'équilibre de BM en [mg/L].

Q_{ads} : quantité adsorbée en [mg/g].

V : volume de la solution de BM en [L].

m : masse de solide en [g].

Le tracé de $Q_{ads} = f(C_e)$ représente l'isotherme d'adsorption. Pour tous les essais le protocole d'adsorption suivi est le même.



Figure III.7: pesée de charbon actif



Figure III.8: un bain agitateur thermostaté

➤ Résultats et discussion

L'isotherme d'adsorption de BM à 25°C (La figure III. 9) est de type Langmuir, elle révèle la présence de deux plateaux d'adsorption, dans le premier plateau elle augmente progressivement pour atteindre la valeur de $2,25 \cdot 10^{-5}$ cette dernière est le commencement de deuxième plateau dont la quantité adsorbée reste quasi-constante, c'est la formation de la monocouche.

Cette adsorption résulte en premier lieu des interactions électrostatiques entre les molécules de BM et les sites actifs trouvés à la surface du charbon actif.

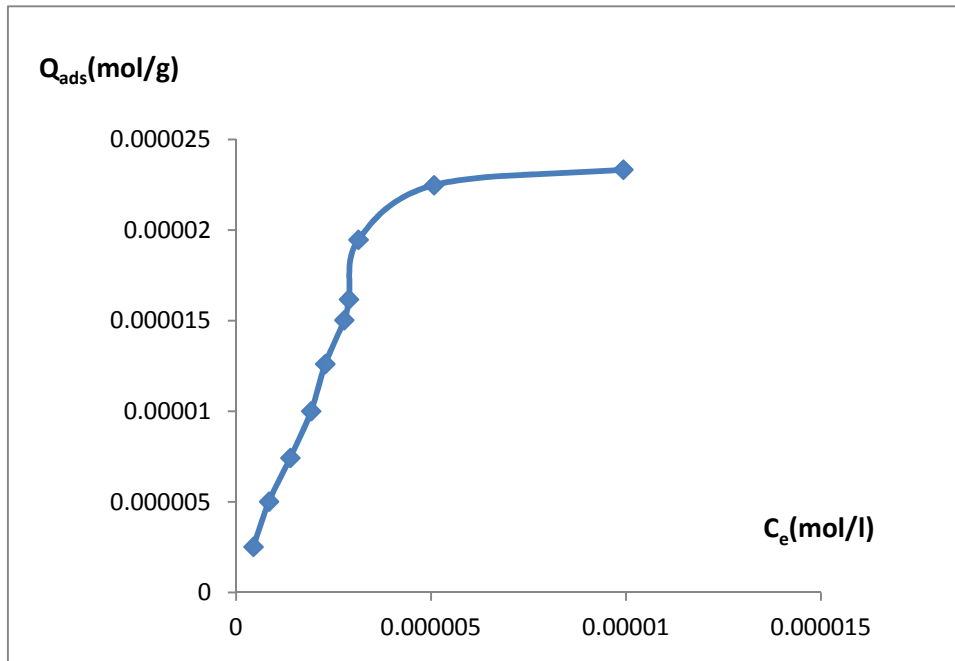


Figure III.9 : isotherme d’adsorption de BM à 25°C

III.3.2.Linéarisation des isothermes d’adsorption en mode statistique

Nous avons adopté les modèles classiques des isothermes d’adsorption de Langmuir, de Freundlich ; qui permettent par régression linéaires d’obtenir les valeurs des constantes (Q_m, K_L, 1/n, K_F), afin de mieux interpréter les résultats d’adsorption obtenus.

III.3.3.Modélisation de Langmuir :

L’équation de Langmuir est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{q_n k_L} \cdot \frac{1}{c_e} + \frac{1}{q_n}$$

C_e : Concentration à l’équilibre, exprimé en (mg/l)

Q_e : Quantité adsorbée à l’équilibre, exprimé en (mg/g)

Q_m : Capacité maximale d’adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir.

Les isothermes de Langmuir tracées (figure III.10), ont permis d’obtenir par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes K_L, et Q_m (tableau III.3).

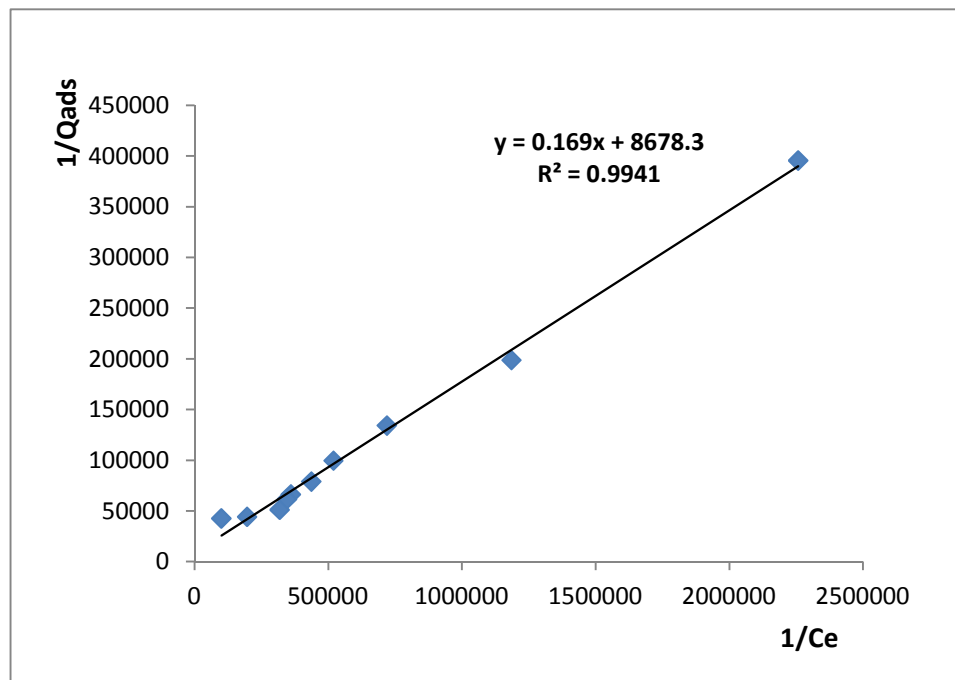


Figure III.10 : isotherme de Langmuir à 25°C

Les résultats des quantités adsorbées maximales déterminées par la modélisation selon Langmuir sont dans l'ensemble différents des résultats expérimentaux trouvés, ce qui nous mène à induire que l'isotherme obéit à la modélisation de Langmuir (adsorption monocouche).

III.3.4. Modélisation de Freundlich :

L'équation de Freundlich est linéarisable de la manière suivante :

$$\ln Q_{ads} = (1/n) \ln C_e + \ln K_F$$

En utilisant l'équation ci-dessus, on peut déterminer les paramètres de Freundlich K_F et $1/n$.

K_F : Coefficient de distribution de Freundlich relatif à la capacité totale de sorption du solide,

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption.

Les isothermes de Freundlich représentées sur la (figure III.11), ont permis d'obtenir, les valeurs des constantes K_F , et $1/n$, regroupées dans le (tableau III.3).

L'examen de (tableau III.3) montre que les valeurs de R^2 sont plutôt satisfaisantes pour les modèles de Langmuir et Freundlich, la valeur de $1/n$ est inférieure à l'unité ce qui indique que l'adsorption est de type physique et il y'a une affinité entre adsorbat et adsorbant.

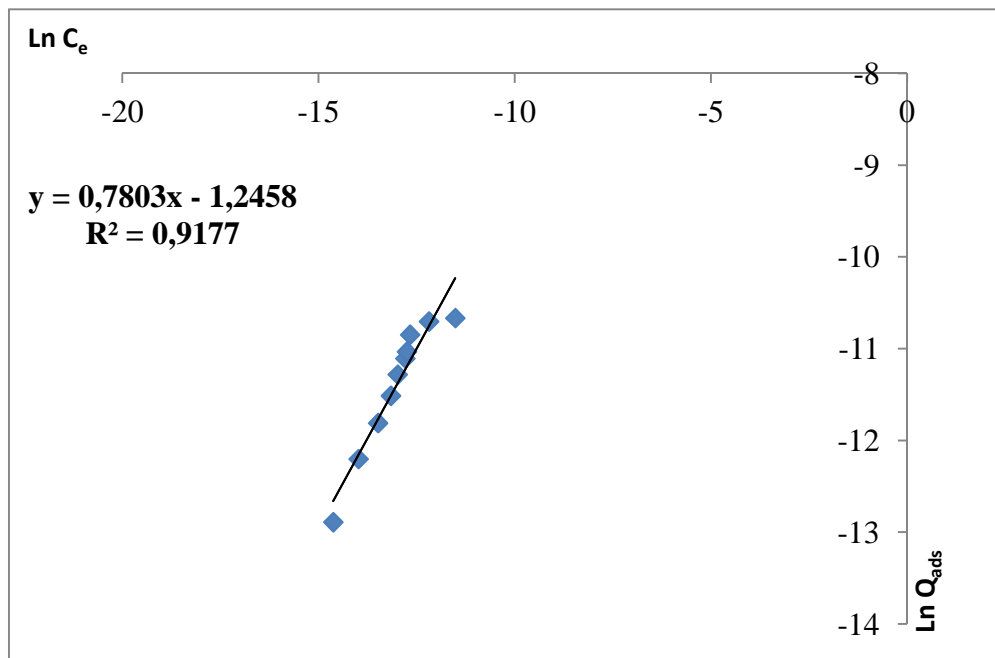


Figure III.11 : isotherme de Freundlich à 25°C

Tableau III.3 : Constantes de Langmuir et de Freundlich

Langmuir			Freundlich		
Q_m	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
$1,15 \cdot 10^{-4}$ mol/g	$5,14 \cdot 10^4$	0,99	0,287	0.78	0,91

III.4. Détermination de la surface spécifique

La détermination de la surface spécifique des solides en utilisant l'adsorption du bleu de méthylène a été largement appliquée aux charbons actifs et également aux argiles [67]. Puisque le processus d'adsorption du bleu de méthylène a été bien décrit par les modèles de Langmuir, la capacité d'adsorption (pour une couverture monocouche complète) peut être utilisée pour évaluer la surface disponible pour les mésopores à condition que la zone occupée par une molécule de bleu de méthylène adsorbée soit connue. Ce dernier est supposé être 130 \AA^2 comme il est fréquemment cité dans la

littérature [68]. La formule suivante a été utilisée pour calculer cette surface spécifique (S_s):

$$S_s = Q_m \cdot N_{\text{avo}} \cdot A$$

$$S_s = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot 130 \cdot 10^{-20}$$

$$S_s = 90,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

D'où :

Q_m : quantité adsorbée sur une monocouche.

N_{avo} : nombre d'Avogadro.

A : l'aire occupée par une molécule de B M.

Il résulte que la surface spécifique calculée est de l'ordre de $90,04 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette surface est plutôt satisfaisante pour le charbon actif. Cependant elle reste approximative et la meilleure méthode de calcul de la surface spécifique des solides reste la méthode de BET, par adsorption des molécules de gaz.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'étude de l'élimination de bleu de méthylène (BM) par adsorption sur un adsorbant naturel ; le charbon actif. En première partie, nous avons présenté le procédé d'adsorption ainsi que les modèles thermodynamiques (Langmuir, Freundlich, ...) utilisés pour décrire ce phénomène.

Ensuite, nous avons présenté les propriétés chimiques des colorants, ses principaux domaines d'application. Nous avons aussi indiqué les problèmes posés et les risques associés à l'emploi des différents types de colorants.

En travaillant sur l'adsorption de BM à 25°C avec une masse de 0.3 g de charbon actif pendant 30 minutes, nous a permis de tracer une isotherme d'adsorption de type Langmuir, indiquant la formation d'une monocouche de molécules de BM sur la surface de charbon actif.

Les résultats expérimentaux ont été confrontés aux modèles de Freundlich, et Langmuir. Les valeurs des constantes de Langmuir ont confirmées que l'isotherme trouvée obéit à ce modèle, tandis que celles de Freundlich indiquent une affinité entre la surface de solide le BM, et que cette adsorption est plutôt de type physique.

La quantité adsorbée sur monocouche nous a permis de calculer la surface spécifique de charbon actif, qui est de l'ordre de 90,04 m².g⁻¹.

BIBLIOGRAPHIES

Bibliographies

- [1] Vitidsant T, Suravattanasakul T, Darnronglen S, Production of activated carbon from palm-oil shell by pyrolysis and steam activation in a fixed bed reactor. Science Asia 25, 211–222 ;(1999).
- [2] Bouchelta C; Etude de L'adsorption des Métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur Charbon Actif en Grain. Modélisation ; Thèse de Magister, Université badji mokhtar-annaba ;(2003).
- [3] Daoud T ; Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer Sur Une biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique- ENP-10 avenue hassan badi, el-harrach- Alger ; (2007).
- [4] Montgomery Y.J.M., Consulting Engineers, INS: Water Treatment Principals and Designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York ;(1985).
- [5] Lamri N ; Elimination du Colorant Orange ii en Solution Aqueuse, Par Voie Photochimique et Par Adsorption ; mémoire de Magister en Chimie Analytique, Physique et Environnement ; (2010).
- [6] Slasli M. A ; Modélisation de L'adsorption Par Les charbons Microporeux : Approches Théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel ;(2002).
- [7] Ahmed M.J., Dhedan S.K; Equilibrium Isotherms and Kinetics Modeling of Methylene Blue Adsorption on Agricultural Wastes- Based. Activated Carbons. Flui. Phas. Equil. 317 ; (2012).
- [8] Sarah M; Elimination de Polluants des Eaux D'usines par Adsorption Sur Charbon de Chêne en Combinaison Avec Un désinfectant ; Thèse Ingénieur D'état, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen ; (2011).
- [9] Birech A, Haffar H ; Adsorption Dynamique de Bleu de Méthylène Sur Charbon Actif Commercial ; mémoire Master Académique ; Université kasdi Merbah Ouargla ;(2016).
- [10] Bouaziz A ; Bio sorption du Nickel Par La biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale Polytechnique, (2009).
- [11] Boulkrah H; Etude Comparative de D'adsorption des ions Plomb Sur Différents Adsorbants; Thèse de Magister, L'université du 20 aout1955 Skikda ; (2008).
- [12] Bougdah N; Etude de L'adsorption de Micropolluants Organiques Sur La Bentonite. Thèse de Magister ; Université 20 aout 55 ;(2007).

- [13] Sun L.M. et Meunier F; Adsorption : Aspects Théoriques Techniques de L'ingénieur, (2007).
- [14] Devalanc J. - P. E ; Charbons Actifs ; Bulletin de L'union des Physiciens, Vol. 89 ; (1995).
- [15] Coulibaly K., Mémoire de Doctorat en Pharmacie, Etude de La Quantité Physico-Chimique ; (2000).
- [16] Delhumeau V .P; Elimination de Pesticides Sur Charbon Actif en Grain (CAG) : Adsorption Compétitive et Evaluation des Tests de Sélection des CAG, Thèse de L'université de Poitiers, (2000).
- [17] Weber W.J. and Morris J.C, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, J. Sanit. Eng. Div. ASCE 89; (1963).
- [18] Madani M; Adsorption d'un Colorant Basique (Bleu de Méthylène) Sur Différents Adsorbants (Charbon Actif en Poudre, Charbon en Grain et La Bentonite) ; Mémoire de Master ; (2014).
- [19] Moulay R; Contribution à L'étude de L'adsorption Physique de Gaz Sur Les Nanotubes de Carbone Mono- et Multi Parois ; Thèse de Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux ; (2004).
- [20] Nouzha B ; Elimination du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique et Par Adsorption Sur La bentonite et Le charbon Actif en Poudre ; Mémoire de Magister en chimie ;(2007).
- [21] Fayoud N. Alami Younssi S; Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption de Bleu de Méthylène Sur Les Cendres de Bois; Mémoire de Master en Chimie ;(2015).
- [22] Djebbar K.; Etude Cinétique de L'adsorption d'un Colorant Cationique (Vert de Méthyle) Sur du Charbon Actif en Milieu Aqueux ; Mémoire de Master Université Mentouri de Constantine ; (2008).
- [23] AlMardini F, Etude de L'adsorption du Pesticide Bromacil Sur Charbon Actif en Poudre en Milieu Aqueux, Thèse du Grade de Docteur de L'université de Poitiers, (2008).
- [24] Boukraa A, F Messemmeche ; Etude Qualitative et Quantitative de L'adsorption de Bleu de Méthylène Sur Le charbon Actif en Poudre ; Mémoire de Master, (2016).
- [25] Djelloul A ; Etudier de Modéliser La sorption d'un Colorant Basique, Le bleu de Méthylène (BM), Thèse de Magister ;(2012).
- [26] Chouat M. laboubi F ; Etude de L'adsorption du Bleu Méthylène Par Charbon Actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider- Biskra, (2013).

- [27] *Ming Sun L, Meunier F*, Adsorption, Aspect Théorique, Edition Technique de L'ingénieur, J 2730 ; (2003).
- [28] *Meljac L*; Etude d'un Procédé D'imprégnation de Fibre de Carbone Activés-Modélisation des Interactions Entre Ces Fibres et Le sulfure D'hydrogène ; Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne ; (2004).
- [29] *Yahiaoui N*, Etude de L'adsorption des Composés Phénoliques des Margines D'olive Sur Carbonate de Calcium, Hydroxyapatite et Charbon Actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou ; (2012).
- [30] *Marsteau S*; Adsorption, Traitements des Gaz Dangereux Captés Sur Les lieux de Travail, Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS); (2005).
- [31] *Meljac L*, Etude d'un Procédé D'imprégnation de Fibre de Carbone Activés-Modélisation des Interactions Entre ces Fibres et Le sulfure D'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne ; (2004).
- [32] *Omlin J, Chesaux L*, Evaluation de Charbons Actifs en Poudre (CAP) pour L'élimination des Micropolluants dans Les eaux Résiduaire Urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne; (2010).
- [33] <https://filters.erlab.com/uploads/grain-carbone.jpg>
- [34] https://ae01.alicdn.com/kf/HTB1TcdMIXXXXa3XpXXq6xXFXXxi/500g-Black-Color-Hot-selling-bamboo-charcoal-powder-DIY-materials-For-skin-care-make-up-Powder.jpg_640x640.jpg
- [35] *N'guessan J*; Etude Expérimentale et Modélisation d'un Procédé Séquentiel AD- OX D'élimination de Polluants Organiques. Doctorat de l'université de toulouse ; (2001).
- [36] *Elabed A* ; Réactivité Thermique et Cinétique de Dégradation du Bois D'arganier Application à L'élaboration de Charbon Actif par Activation Chimique à L'acide Phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc ; (2007).
- [37] *Ferrera de Oliveira T* ; Etude d'un Procédé de Dépollution Base Sur Le couplage Ozone / Charbon Actif pour L'élimination des Phtalates en Phase Aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans ; (2011).
- [38] *Krou N. J* ; Etude Expérimentale et Modélisation D'un Procédé Séquentiel AD-OX D'élimination De Polluants Organiques; Thèse de Doctorat ; (2010).
- [39] *Slasli M.A*; Modélisation de L'adsorption par Les charbons Microporeux: Approches Théorique et Expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel ; (2002).

- [40] Yaacoubi, A. Mazet M., Dusart O, Compétition d'adsorption de Deux Solutés Sur Charbon Actif: Cas de Dodecyl Sulfate de Sodium , des Alcool, des Phénols, Water Research , 25(8) ;(1991).
- [41] Zawlotzki G E ; Traitement des Polluants Organiques en Milieu Aqueux Par Procède Electrochimique D'oxydation - Avancée, Electro Fenton, Application a la Minéralisation Des Colorants Synthétiques ; Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24/9/ ;(2004).
- [42] www.google.dz/search?rlz=1C1CHBD_frDZ778DZ779&ei=1njTWqawLIPzUPXIm-gC&q=historique+des+colorants&oq=historique+des+c&gs_l=psy-ab.1.0.0i10.3287.28182.0.33467.14.8.5.1.1.0.151.1079.0j8.8.0....0...1c.1.64.psy-ab..0.14.1118...0i67k1j0i22i30k1j0i22i10i30k1.0.iGT560Ara-k
- [43] Chouat M. laboubi F ; Etude de L'adsorption du Bleu Méthylène par Charbon Actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider- Biskra ; (2013).
- [44] Emna E ; Réactivité de Surface D'argiles Naturelles Etude de L'adsorption de Colorants Anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg ;(2011).
- [45] Chebli D; Traitement Des Eaux Usées Industrielles: Dégradation Des Colorants Azoïques Par Un Procédé Intégré Couplant Un Procédé D'oxydation Avancée Et Un Traitement Biologique, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas ; (2012).
- [46] Zhenwang L, Zhenluc L, jranjan L; The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism. 15 th word conference on non- destructive testing 15-21 ;(2000).
- [47] Dore M.; Chimie des Oxydants et Traitement des Eaux ; (1989).
- [48] G.Simont ; Guide des Techniques de L'ennoblissement Textile. Chapitre 11, Edition Industrie Textile, (1982).
- [49] Griffiths J; Developments in the Light Absorption Properties of Dyes– Color and photochemical reaction. In: Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes. Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30 ; (1984).
- [50] Zollinger H; Color Chemistry – syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments; VCH Publications, New York, N.Y; (1991).
- [51] Guettari S. Benkhatou K ; Elimination D'un Mélange De Colorants Par Les Procèdes D'oxydation Avancée, Mémoire De Master, Université des Sciences et de la technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf- ; (2014).

- [52] Hammami S ; Étude de Dégradation des Colorants de Textile Par Les procédés D'oxydation Avancée. Application à La dépollution des Rejets Industriels, Thèse de Doctorat, l'université Paris- Est et Tunis el Manar ;(2008).
- [53] Bengrine A ; Dépollution des Eaux Usées Sur Un Support Naturel Chitosane-Bentonite, Mémoire de Magistère, Université Abou Bekr Belkaid– Tlemcen ;(2011).
- [54] Djebbari H; Etude Cinétique de L'adsorption Des Colorants (Bleu de Méthyle ne, Rhodamine b) Sur des Gypses Locaux ; Mémoire de Master en Chimie ;(2011).
- [55] Ben Mansour H. Boughzalaa O. Dridic D. Barilliera D. Chekir- Ghedirab L. Mosratia R ; Les colorants Textiles Sources de Contamination de L'eau : Criblage de La toxicité et Des Méthodes de Traitement, Revue des Sciences de L'eau / Journal of Water Science, vol. 24, n° 3, 2011, p. 209-238 ;(2010).
- [56] Reffas A ; Etude de L'adsorption de Colorants Organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) Sur des Charbons Actifs Préparés à Partir du Marc de Café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri- Constantine ;(2010).
- [57] Boulal A. Bouachema M ; Etude Cinétique de La dégradation D'un Colorant Par Oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'oran Mohamed Boudiaf ;(2014).
- [58] Industrie Textile, Document de Référence Sur Les meilleures Techniques Disponibles, Commission Européenne ; PDF ;(2002).
- [59] Lemlikchi W ; Elimination De La pollution Des Eaux Industrielles Par Différents Procèdes D'oxydation Et de Co- Précipitation, Thèse De Doctorat, Université Mouloud Mammeri- Tizi Ouzou ;(2012).
- [60] Bendou S ; Utilisation Des Argiles Traitées Pour La décoloration Des Bains De Teinture, Mémoire de Magistère, Université M'hamed Bougara- Boumer ;(2009).
- [61] Chloé B ; Les Colorants Artificiels Dans Les Denrées Alimentaires Destinées Aux Enfants, Travail De Maturité ;(2011).
- [62] <https://www.maquis-art.com/shop/images/article/55-MaquisArt-Bleu-de-meth-2g-graffiti-MaquisArt.com.jpg>
- [63] <https://s3-eu-west-1.amazonaws.com/s3.housseniawriting.com/wp-content/uploads/2018/02/05092223/bleu-methylene-paludisme-1-660x330.jpg>
- [64] Guesmia S ; L'adsorption Des Colorants (Bleu de Méthylène et Chrome iii) Sur La Bentonite ; Mémoire de Master en Génie des Procédés ; Université Mohamed Khider– Biskra ;(2015).
- [65] http://www.therapeutique-dermatologique.org/article.php?article_id=345.

- [66] Benamraoui F; Elimination Des Colorants Cationiques Par Des Charbons Actifs Synthétisés à Partir Des Résidus de L'agriculture ; Thèse Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS (Algérie) ; (2014).
- [67] Kaewprasit, C, Hequet, E, Abidi, N, Gourolot, J.P; Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: Part I. Methodology. The Journal of Cotton Science 2, 164–173. (1998).
- [68] Santamarina, J.C, Klein, L.A, Wang, Y.H., Prencke, E; Specific surface: determination and relevance. Canadian Geotechnical Journal 39, 233–241; (2002).

Résumé

Les techniques d'adsorption sont largement utilisées pour éliminer certaines classes de polluants des eaux, en particulier celles qui ne sont pas facilement biodégradables. L'élimination du bromure de méthyle, en tant que polluant, des eaux usées des industries du textile, du papier, de l'imprimerie et autres a été examinée par les chercheurs. Actuellement, l'adsorption sur le charbon actif est de plus en plus courante pour l'élimination des colorants dans les eaux usées. Bien que le charbon actif commercial soit un adsorbant préféré pour l'élimination des couleurs, son utilisation répandue et basé sur sa surface spécifique élevée ; l'adsorption de bleu de méthylène sur un échantillon de charbon actif commercial nous a permis d'estimer sa surface spécifique plutôt satisfaisante.

Abstract

Adsorption techniques are widely used to remove certain classes of pollutants from water, especially those that are not readily biodegradable. The removal of methyl bromide as a pollutant from wastewater from the textile, paper, printing and other industries has been reviewed by the researchers. Currently, adsorption on activated carbon is becoming more common for the removal of dyes in wastewater. Although commercial activated carbon is a preferred adsorbent for color removal, its widespread use and based on its high surface area; the adsorption of methylen blue on a sample of commercial activated carbon allowed us to estimate its satisfactory surface area

تستخدم تقنيات الإمتزاز على نطاق واسع لإزالة فئات معينة من الملوثات من الماء خاصة تلك التي ليست قابلة للتحلل بسهولة. تمت مراجعة إزالة بروميد الميثيل كمواد ملوثة من مياه الصرف من المنسوجات والورق والطباعة والصناعا من قبل الباحثين. شيوغًا لإزالة الأصباغ في مياه الصرف . واستخدامه على نطاق واسع وعلى أساس مساحة سطحه العالية سمحت امتزاز الميثيلين الأزرق على عينة من الكربون المنشط التجاري لنا بتقدير مساحة سطحه المرضية.