

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABBES LAGHROUR
KHENCHELA

FACULTE DES SCIENCES & DE LA
TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE
INDUSTRIEL



جامعة عباس لغرور خنشلة

كلية العلوم و التكنولوجيا

قسم: الهندسة الصناعية

No. Réf. : 21/06/2018

Mémoire

Présenté par :

ARROUDJ Manel

LAIB Aziza

Pour obtenir le diplôme de MASTER (LMD)

OPTION : Génie des Procédés et Environnement

Thème

**Etude de l'adsorption d'un colorant organique
le Méthyl Orange par charbon actif issu de
noyaux de dattes**

Devant le jury :

Mr. BENOUNIS.M

Mlle. TOUATLA

Mme. MECHRLN

Président

Rapporteur

Examineur

U.A.L.K

U.A.L.K

U.A.L.K

Année universitaire : 2018 – 2019

Remerciements


Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce Modeste travail.

*En second lieu, nous tenons à remercier est notre encadrant **Dr. TOUATI AMINA** pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.*

Nous Tenons aussi à remercier les personnels de laboratoire pour avoir mis gracieusement ses équipements à notre disposition et tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce mémoire.

Un grand merci aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A decorative border with intricate floral and scrollwork patterns in a dark blue color, framing the central text. The border is composed of four corner pieces and four side pieces, all featuring symmetrical, ornate designs.

« Certes, il y'a des travaux pénibles ; mais la joie de la réussite n'a-t-elle pas à compenser nos douleurs ? »

Jean de la bruyère

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance... aussi, c'est tout simplement que je dédie ce travail...

A ALLAH

Le tout puissant, le miséricordieux, nous te rendons grâce en disant

Alhamdoulilah

A mes très chers parents

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer la profondeur des sentiments d'affection, d'estime et de respect que je vous porte, pour l'amour dont vous m'avez toujours comblé, l'éducation et le bien être que vous m'assurez, pour votre soutien, vos sacrifices et vos prières. Aussi fière d'y appartenir, aussi déterminé à en être digne

A ma chère sœur "Miled"

Pour leur affection, compréhension et patience

A mon cher frère "Hossin"

Qui je souhaite une bonne santé

A grande ma famille

A ma chère binôme AZIZA et mes chères amies qui m'ont soutenu.

ARROUDJ Manel

Dédicace

A l'homme de ma vie ; mon exemple éternel ; mon soutien moral et source de joie et de bonheur ; celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir ; que dieu te garde dans son vaste paradis ; à toi mon père .

*A la lumière de mes jours ; la source de mes efforts ; la flamme de mon cœur ; ma vie et mon bonheur ; **maman** que j'adore.*

*A notre promoteur **Touati Amina** ; son précieux conseil et son aide durant toute la période du travail.*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour ; à tous mes frères et mes sœurs ; mon adorable amie ; mon binôme **Arroudj Manel** ; mes nièces **Malak ; Hadil** et ma cousine **Afaf** je dédie ce travail dont le grand plaisir leur revient en premier lieu pour leur conseil ; aides ; et encouragements.*

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé ; qui étaient toujours à mes cotés ; et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures ; mes aimables amis ; collègues d'étude .

*A ma bougie ma sœur **Nessma** ; et mes piliers mes frères **Mohamed** et **Lotfi**.*

LAI B Aziza

Liste d'abréviations

| Lettres latines | Signification | Dimension usuelles |
|-----------------|--|------------------------|
| b_T | Variation de l'énergie d'adsorption. | $J.mol^{-1}.g.mg^{-1}$ |
| C_0 | Concentration initiale du substrat. | mg /l à $t=0$ |
| C_e | Concentration du soluté à l'équilibre. | mg /l ou mmol /l |
| C_d | Cordonnée à l'origine. | [Sans unité] |
| K | Constante de distribution de sorption. | [Sans unité] |
| K_V | Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre. | min^{-1} |
| K_2 | Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre. | $g/mg. . min$ |
| K_d | Constante de vitesse de diffusion intra- particule. | $mg/g.min$ |
| $K_f, 1/n$ | Les constantes de Freundlich. | [Sans unité] |
| K_L | Rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption. | mg / g |
| K_T | Constante d'équilibre de TEMKIN. | [Sans unité] |
| q | Capacité d'adsorption du l'adsorbant. | L/mg |
| q_e | Quantité adsorbée du soluté à l'équilibre. | mg/g ou $mmol/g$ |
| q_m | Capacité maximale d'adsorption. | mg/g ou $mmol/g$ |
| q_t | Quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t. | mg / g |
| R | Constante des gaz parfaits. | $8,314 J/mol.K$ |
| R^2 | Coefficient de corrélation. | $J.mol^{-1}.K^{-1}$ |
| T | Température. | $^{\circ}C$ |
| t | Le temps | min |
| V | Volume de la solution | L |

Liste d'abréviations

| Lettres grecques | Signification | Dimension usuelles |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| λ_{\max} | Longueur d'onde maximale | nm |

| Abréviation | Signification |
|--------------------|--|
| Abs | Absorbance. |
| CAC | Charbon actif commercial. |
| CAP | Charbon actif préparé. |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry. |
| UV-Vis | Ultraviolet-Visible. |
| MO | Méthyl Orange |

Liste des figures

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure I-1 : formule chimique de l'antraquinone..... | 8 |
| Figure I-2 : formule chimique de la Purpurine..... | 8 |
| Figure I-3 : formule chimique de l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique..... | 9 |
| Figure I-4 : formule chimique du colorant bleu 25..... | 9 |
| Figure I-5 : formule chimique du colorant jaune 28. | 9 |
| Figure I-6 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [32]. | 17 |
| Figure I-7 : Schéma de l'adsorption physique [35]. | 18 |
| Figure I-8 : Zéolithes..... | 20 |
| Figure I-9 : Une structure des zéolithes [38]..... | 20 |
| Figure I-10 : Gel de silice. | 21 |
| Figure I-11 : Représentation schématique des différents types de pores..... | 23 |
| Figure I-12 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant) [44]. | 24 |
| Figure I-13 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux..... | 25 |
| Figure I-14 : classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [55]..... | 30 |
| Figure I-15 : Organigramme de la préparation de charbon actif..... | 36 |
| Figure I-16 : charbon actif en extrude [72]..... | 38 |
| Figure I-17 : Charbon actif en poudre [72]..... | 39 |
| Figure I-18 : Charbon actif en grain [72]..... | 39 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure II-1 : spectrophotomètre Ultra violé-visible..... | 45 |
| Figure II-2 : Etuve mommert_UN55..... | 46 |
| Figure II-3 : Solution mère de (MO)..... | 47 |

Figure II-4 : Spectre d'adsorption de Méthyl Orange (15 mg/l) en solution aqueuse.....47

Figure II-5 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant Méthyl Orange ($\lambda_{\max} = 450 \text{ nm}$).....48

Chapitre III

Figure III.1 : Influence de concentration initiale de colorant Méthyl orange ($v= 25 \text{ ml}$ $\lambda_{\max} = 450\text{nm}$).....50

Figure III-2 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Méthyl Orange ($C_0=12\text{mg/l}$, $v=25 \text{ ml}$, $v=150 \text{ tours/min}$, $\lambda_{\max}=450\text{nm}$).....51

Figure III-3 : Influence de la température sur l'adsorption du Méthyl Orange à ($C_0=12 \text{ mg/l}$, $m= 5 \text{ mg}$, $v= 25 \text{ ml}$, vitesse d'agitation= 150 tr/min , $\lambda_{\max}=450\text{nm}$).....52

Figure III-4 : Influence de la cinétique sur l'adsorption du MO à ($C_0=12 \text{ mg/l}$, $m= 5 \text{ mg}$, $T=15^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation= 150 tr/min , $\lambda_{\max}=450 \text{ nm}$).....53

Figure II-5 : Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur le CAC.....54

Figure II-6 : Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur le CAP.....55

Figure III-7 : isothermes expérimentale d'adsorption du MO par CAC et CAP (A7).....55

Figure III-8: Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de MO par le CAC.....56

Figure III-9: Modélisation de Freundlich pour l'adsorption de MO par le CAC.....57

Figure III-10 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.....58

Figure III-11 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.....58

Figure III-12 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....59

Figure III-13 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....60

| | |
|---|----|
| Figure III-14 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir..... | 60 |
| Figure III-15 : Modélisation de Langmuir pour d'adsorption sur CAP (A7)..... | 61 |
| Figure III-16 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAC..... | 62 |
| Figure III-17 : de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAC..... | 62 |
| Figure III-18 : Modélisation Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de MO sur CAP(A7)..... | 63 |
| Figure III-19 : Modélisation de Freundlich pour l'adsorption de MO sur CAP (A7)..... | 63 |
| Figure III-20 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de MO sur CAP (A7)..... | 64 |
| Figure III-21 : Modélisation de Langmuir pour l'adsorption de MO sur CAP (A7)..... | 64 |
| Figure III-22 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAP (A7)..... | 65 |
| Figure III-23 :Modélisation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAP (A7)..... | 65 |
| Figure III-24 : Isotherme d'adsorption du Méthyl Orange à 15°C selon les différents modèles appliqués par : Charbon actif commercial(CAC), Charbon actif préparé(CAP)..... | 67 |

Liste des tableau

Chapitre I

Tableau I-1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [9].....6

Tableau I-2 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....10

Tableau I-3 : principales différences entre les deux types d'adsorption.....18

Tableau I-4 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [46].....22

Tableau I-5 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin 1979).....23

Tableau I-6 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [48].....24

Chapitre II

Tableau II-1 : caractéristique chimique et physique de MO.....43

Tableau II-2 : Caractéristiques de charbon actif commercial.....43

Tableau II-3 : Caractéristiques de charbon actif préparé à partir noyaux de datte.....44

Chapitre III

Tableau III-1 : Constantes des isothermes Freundlich, Langmuir, et Temkin dl'adsorption du MO sur CAC et CAP(A7).....66

Sommaire

| | |
|--|----|
| Introduction générale..... | a |
| CHAPITRE I..... | 3 |
| GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF | 3 |
| Introduction..... | 3 |
| I.1. Les colorants..... | 5 |
| I.1.1. Définition des colorants | 5 |
| I.1.2. Origine des colorants | 5 |
| I.1.3. Couleur et structure chimique | 6 |
| I.1.4. Constitution chimique des colorants | 7 |
| I.1.5. Classification des colorants..... | 10 |
| 1.1.5.1. Classification chimique | 10 |
| I.1.5.2. Classification tinctoriale..... | 11 |
| I.1.6. Toxicité des colorants et impact environnemental..... | 13 |
| I.1.6.1. Toxicité des colorants azoïques..... | 13 |
| I.1.6.2. Toxicité sur la santé humaine..... | 13 |
| I.1.6.3. Impacts environnementaux | 14 |
| I.1.7. Utilisations et applications des colorants | 15 |
| I.1.8. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées | 15 |
| I.2. Généralité sur l'adsorption par charbon actif | 16 |
| I.2.1 Le phénomène d'adsorption..... | 16 |
| I.2.2. Les types d'adsorption | 17 |
| I.2.2.1. Adsorption chimique ou chimisorption..... | 17 |
| I.2.2.2. Adsorption physique ou physisorption..... | 17 |
| I.2.3. Les adsorbants..... | 19 |
| I.2.3.1. Les différents types d'adsorbants | 19 |
| 1.2.3.2. Caractéristiques des adsorbants | 21 |
| I.2.4. Le mécanisme d'adsorption | 25 |
| I.2.5. Les Paramètres influençant l'adsorption..... | 26 |
| I.2.6 Capacité d'adsorption | 28 |
| I.2.7. Domaine d'application de l'adsorption..... | 29 |

| | |
|--|----|
| I.2.8. Isotherme d'adsorption | 29 |
| I.2.8.1. Classification des isothermes d'adsorption..... | 29 |
| I.2.8.2. Modèles d'isothermes | 31 |
| I.3.8.2.1. Modèle de Langmuir | 32 |
| I.2.8.2.2. Modèle de Freundlich..... | 32 |
| I.2.8.2.3. Modèle de TEMKIN..... | 33 |
| I.3. Charbon actif | 33 |
| I.3.1. Définition de charbon actif | 33 |
| I.3.2. Elaboration de charbon actif | 34 |
| 1.3.2.1. Matières premières | 34 |
| I.3.3. Procèdes de fabrication du charbon actif..... | 34 |
| I.3.4. Propriétés du charbon actif | 36 |
| I.3.5. Différentes formes du charbon actif | 38 |
| I.3.6. Utilisation des charbons actifs | 39 |
| Conclusion | 41 |
| Chapitre II | 42 |
| MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP | 42 |
| Introduction..... | 42 |
| II.1. Matériels et produits..... | 42 |
| II.2. Méthode d'analyse | 44 |
| II.3. Méthodes Expérimentales | 45 |
| II.4. Cinétique de l'adsorption | 49 |
| II.5. Isotherme de l'adsorption..... | 49 |
| Chapitre III | 50 |
| RESULTATS ET DISCUSSION | 50 |
| Introduction..... | 50 |
| III.1. Cinétique d'adsorption du MO par charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP) | 50 |
| III.2. Isothermes d'adsorption..... | 53 |
| III.3. Modélisation | 55 |
| Conclusion générale | |
| Annexe | |



INTRODUCTION GENERALE



La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société et motivée, à côté d'études sur la réduction des facteurs créateurs de pollution, le développement croissant de recherches pour l'amélioration des méthodes de dépollution.

Les sociétés occidentales consomment des quantités d'eau très importantes, pour un usage domestique ou industriel et l'utilisation de cette eau entraîne sa contamination par divers éléments (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est encore souvent rejetée dans le milieu naturel, malgré le développement de la pratique de la réutilisation. Cependant, le rejet direct dans l'environnement est exclu du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et la santé humaine avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... [2].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

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 [4].

L'objectif de notre étude et pour but de l'élimination de colorant organique choisi le Méthyl Orange (MO) sur le charbon actif commercial et autre issu de noyaux de dattes par procédés d'adsorption.

Modélisation de la sorption de colorant organique, le Méthyl Orange (MO), à partir de solutions aqueuses par un biomatériau. Ce travail a été réalisé au du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela.

Ce mémoire comprend trois chapitres

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique subdivisé en deux parties; la première partie présente une étude générale sur les colorants synthétiques et son impact sur l'environnement, à la fin nous avons mentionné les techniques de traitements ou de dépollution de se substances. La deuxième partie basée sur quelques généralités sur le phénomène d'adsorption par charbon actif.

Le deuxième chapitre présente les méthodes de préparation et d'analyse utilisées.

Les conditions expérimentales, les modes opératoires, Etude des paramètres influant l'adsorption, la cinétique de l'adsorption du MO sur charbon actif commercial et préparé (A7), l'isotherme d'adsorption.

Le troisième chapitre dans le quelle on étudie l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que, la masse de charbon, la température et le temps de contact, la concentration initiale de colorant. Ainsi que les cinétiques et les isothermes d'adsorption seront déterminées pour analyser les données expérimentales.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale résumera l'ensemble de cette étude avec les résultats importants.



CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF



CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Introduction

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant commun produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements Lumineux dans le spectre visible (380 à 780 nm) [5].

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption C'est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës:(gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide).

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.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de «control environnemental ». Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable.

Ce chapitre subsides en trois parties :

Dans la première partie nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels ; ses propriétés physicochimiques et son impact sur l'environnement, à la fin de cette partie nous avons mentionné les techniques de dépollution des rejets les plus répandues.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Dans la deuxième partie nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption par charbon actif pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristique et les éléments influant l'adsorption et l'isotherme de l'adsorption.

Nos travaux ensuite, nous donnerons une description à l'adsorbant de type charbon actif CAC, et nous avons également donné un aperçu sur le charbon actif ; définition de charbon actif, élaboration et ses propriétés.

I.1. Les colorants

I.1.1. Définition des colorants

Les colorants textiles synthétiques sont exclusivement composés de produits organiques. Les colorants textiles peuvent être classés selon leur composition chimique (azoïques, anthraquinoniques, au soufre, à base de triphénylméthane, indigoïdes, à base de phtalocyanines, etc.) ou selon leur domaine d'application.

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents) et aux attaques microbiennes, [6], les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [7].

I.1.2. Origine des colorants

C'est en 1876 que Witt remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome. Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule.

Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition,

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

[8]. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans (Le tableau I.2) [9].

Tableau I.1. Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [9].

| λ longueur d'onde absorbée (Å) | Couleur observé (transmise) |
|--|-----------------------------|
| 4000 (violet) | Jaune-verdâtre |
| 4250 (bleu nuit) | Jaune |
| 4500 (bleu) | Orange |
| 4900 (bleu-vert) | Rouge |
| 5100 (vert) | Pourpre |
| 5300 (jaune-vert) | Violet |
| 5500 (jaune) | bleu nuit |
| 5900 (orange) | bleu |
| 6400 (rouge) | bleu-vert |
| 7300 (pourpre) | vert |

I.1.3. Couleur et structure chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ mol^{-1} . Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible.

Dans l'ultraviolet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaisons multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption.

Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée, par exemple en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en rouge si elle a lieu dans le vert et c'est le cas de colorants pouvant contenir un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi pour être un colorant une substance doit absorber une partie de la lumière visible.

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes auxochromes, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

I.1.4. Constitution chimique des colorants

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, et polyméthiniques sont parmi les plus utilisés. Les colorants du diphénylméthane, du triphénylméthane, les phtalocyanines, les colorants indigoïdes et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques qui ne seront pas décrites dans cette revue bibliographique.

- **Colorants azoïques**

Les colorants azoïques ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Ce chromophore a été découvert par P. Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. Ces colorants sont produits en général par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols. Ces réactions offrent un très grand nombre de possibilités de liaisons entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50 % environ de la production mondiale de colorants.

- **Colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone (**Figure I.1**) qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène ; veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée.

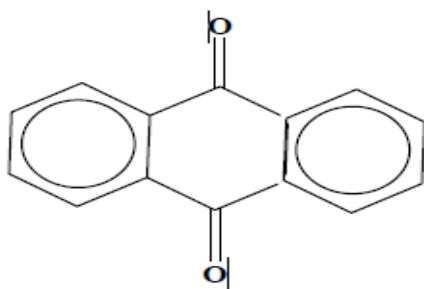


Figure I.1. Formule chimique de l'antraquinone.

La production des colorants est obtenue par substitution sélective des hydrogènes des noyaux aromatiques de cette molécule ce qui conduit dans certains cas à des substances beaucoup plus condensées.

Avant la fabrication des dérivés antraquinoniques de synthèse, des colorants antraquinoniques naturels ont été utilisés pendant plusieurs centaines d'années. Comme exemples, on peut citer la purpurine (**Figure I.2**), une des matières colorantes de la garance (Plante herbacée des régions chaudes et tempérées).

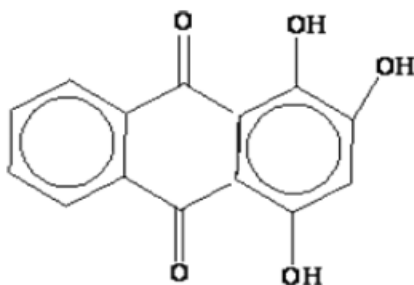


Figure I.2. Formule chimique de la Purpurine.

Actuellement, l'acide 1-amino-4-bromoantraquinone-2-sulfonique (**Figure I.3**) est le plus grand intermédiaire pour la production des colorants antraquinoniques acides.

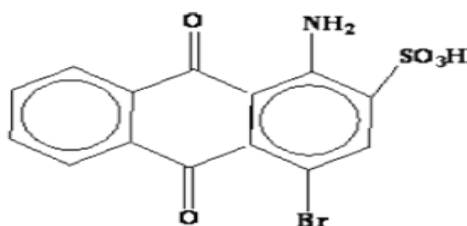


Figure I-3 : Formule chimique de l'acide 1-amino-4-bromoanthraquinone-2-sulfonique.

Ainsi la condensation de cet acide avec l'aniline $C_6H_5NH_2$ conduit au colorant bleu 25 (Figure I.4).

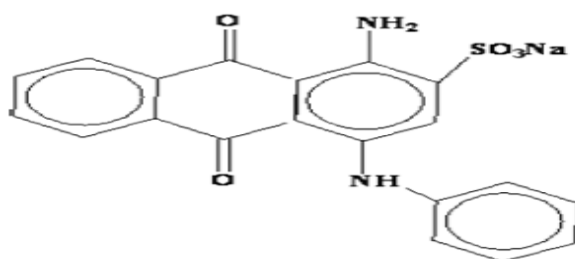


Figure I.4 : Formule chimique du colorant bleu 25.

- **Colorants polyméthiniques**

Un exemple important de colorants polyméthiniques pour lesquels le groupe chromophore est $-CH=$ ou $-CR=$ est le jaune 11 (Figure I.5) dont la formule est la suivante.

Dans cette catégorie de colorants, on peut remplacer un ou plusieurs groupes chromophores méthine par un groupe azométhine N substitué comme dans le cas du jaune 28 (Figure I.5) [10].

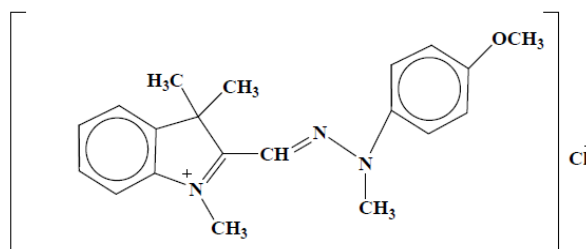


Figure I-5 : Formule chimique du colorant jaune 28.

I.1.5. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières [11] :

- ❖ la couleur,
- ❖ l'utilisation prévue,
- ❖ le non commercial,
- ❖ la constitution chimique,
- ❖ la base de l'application.

1.1.5.1. Classification chimique

Dans cette méthode, les colorants sont regroupés selon certains dispositifs structuraux chimiques communs. Suivant cette méthode de classification un colorant textile peut être classé selon son groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochrome qui permet sa fixation [12]. (Tableau I.2) représente les principaux groupes chromophores et auxochrome.

Tableau I-2 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|------------------------------|
| $N = N$: groupe azoïque | NH_2 : Amino |
| $N = O$: groupe nitroso | $NHCH_3$: Methylamino |
| $C = O$: groupe cétonique ou carbonyle | $N(CH_3)_2$: Demethylamino |
| $C=C$: groupe vinyl | OH : Hydroxyle |
| $C = S$: groupe thiocarbonyle | OR : Alkoxy |
| $C=S$: Sulfure | Groupes donneurs d'électrons |

I.1.5.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes ? le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. 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.

a) Colorants directs

Ils contiennent souvent un ou plusieurs groupes azoïques reliant les chromophores aromatiques [11].

Ces colorants sont souvent employés pour teindre la laine, la soie, la rayonne, le coton, le papier, le cuir et le nylon [12, 13].

b) Colorants acides

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelque fibres acrylique modifiées (nylon) 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 [14].

c) Colorants cationiques (ou basiques)

Les colorants basiques ou cationiques sont des d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie [14].

d) 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.

e) Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont habituellement des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'anthraquinone qui s'appliquent à basses températures ($30^{\circ} \leq T \leq 60^{\circ}$) [11].

f) Colorants dispersés

Les colorants de dispersion sont de petites molécules polaires, habituellement contenant l'anthraquinone ou les groupes azotiques, qui n'ont pas chargé les groupes cationiques ou anioniques dans la structure, ils sont économiquement solubles dans l'eau et doivent être dispersés à l'aide d'un agent tensioactif (phénol, le crésol, ou l'acide benzoïque) dans le bain de teinture.

Ces colorants sont employés pour teindre des fibres thermoplastiques hydrophobes comprenant l'acétate, le tri-acétate, le polyester, les rayonnées d'acétate, le nylon et d'autres fibres synthétiques [11,13].

g) Colorants mordants

Cette classe des colorants exige un traitement préparatoire de la fibre avec un matériau mordant engendré pour lier le colorant [11,13].

Les mordants utilisés généralement sont les oxydes de l'aluminium, du cuivre, du fer, de l'étain et du cobalt [11].

Cette classe de colorants est généralement employée pour teindre la laine, la soie, le coton, le papier, l'encre et le cuivre [12].

I.1.6. Toxicité des colorants et impact environnemental

I.1.6.1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [15].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [16-17-18].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [15]. Et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés aminés [17].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [15] l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.1.6.2. Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés [19]. En effet, des chercheurs [20], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [19]. Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermatites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge). Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [20]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait

une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [21]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [22]. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Lépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée [23].

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer [20]. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [24].

I.1.6.3. Impacts environnementaux

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première [25].

A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées [26].

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides

organiques. Le rejet de ces eaux résiduares dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.1.7. Utilisations et applications des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration de bâtiment, de transport, textile à usage médical ...) ; des matières plastiques (pigments) ; pharmaceutique (colorants) ; des cosmétiques ; agroalimentaire (colorants alimentaires) ; Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ; Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.1.8. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine [12].

Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

a. Le traitement biologique

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobique a besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air [12].

b. Le traitement chimique

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}), à l'effluent.

L'oxydation chimique est une méthode plus récente de traitement d'effluent, particulièrement les effluents chimiques. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes [12].

c. Photo-décomposition de colorant dans les eaux usées

La photo-décoloration est l'une des réactions importantes de rayonnement UV sur les molécules de colorants. La lumière UV peut causer divers types de réactions, apportant des changements structurels ou de la transformation de molécules de colorant qui pourraient contribuer considérablement à leur dégradation dans l'environnement et photo-gradation dans la solution. Dans la photo-décomposition sont classées trois techniques principales. La photo-dégradation directe, les processus de photo-oxydation et de photo-réduction. La photo-dégradation directe est un processus dans lequel la dégradation procède par excitation directe du polluant par la lumière UV [27]. La photo-oxydation est un processus d'oxydation axés sur la lumière initiée par des espèces oxydantes actives tels que l'oxygène moléculaire ou les radicaux hydroxyles [28] et la photo-réduction est axée sur la lumière principalement initié par une source d'hydrogène [29].

d. Traitement physique

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux colorées entre autres la filtration sur membrane, l'osmose inverse, l'adsorption, etc.

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques.

I.2. Généralité sur l'adsorption par charbon actif

I.2.1 Le phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène (**Figure I.6**) de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [30]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physicochimiques de l'adsorbât [31]. 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 chimisorption et la physisorption.

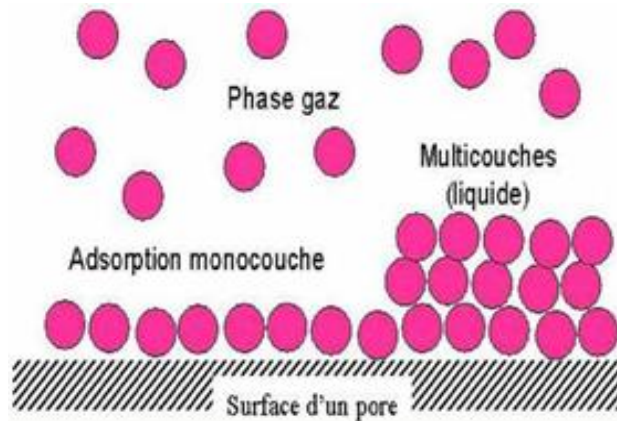


Figure I-6 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [32].

I.2.2. Les types d'adsorption

I.2.2.1. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbant et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible puisqu'elle produit une monocouche. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mole, la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption [33].

I.2.2.2. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée (forces de Van der Waals). [34] L'adsorption peut être physique ou chimique, (Tableau I.3) suivant montre la différence entre ces deux types :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

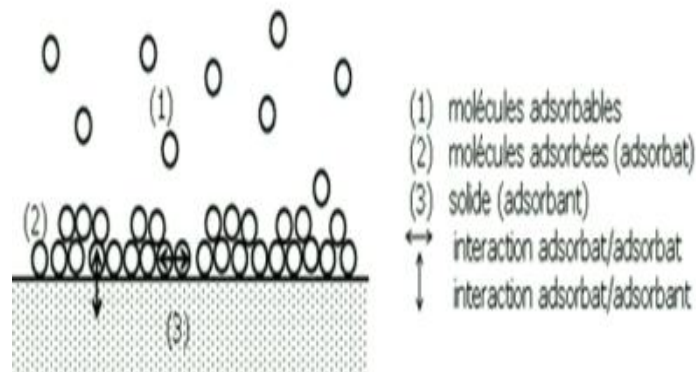


Figure I-7: Schéma de l'adsorption physique [35].

Tableau I-3 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|---------------------------------|--|------------------------------------|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 Kcal/mole | 20 à 100 Kcal/mole |
| Température | Inférieure à la température de processus | Elevée d'ébullition de l'adsorbant |
| Nature de liaison | Physique (VAN DER WAALS) | Chimique |
| La désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lent |
| Etat de surface de multicouches | Formation plus monocouche | Conduit tout |

I.2.3. Les adsorbants

I.2.3.1. Les différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants qui sont plus utilisées dans le domaine de l'industrie: les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs.

- **Argiles activées**

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [36].

- **Zéolithes**

Structurellement, les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4) reliés par des atomes d'oxygènes [37].

On utilise les zéolithes dans la séparation des gaz et aussi comme agents desséchants. Plus récemment, la recherche s'est focalisée sur le rôle catalytique des zéolithes et comme elles peuvent intervenir de façons très spécifiques dans certaines réactions, elles sont maintenant très utilisées dans l'industrie [38].

Chaque zéolithe possède ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles. Au-dessous représente les différentes structures de zéolithe (**Figure I.9**).



Figure I-8 : Zéolithes.

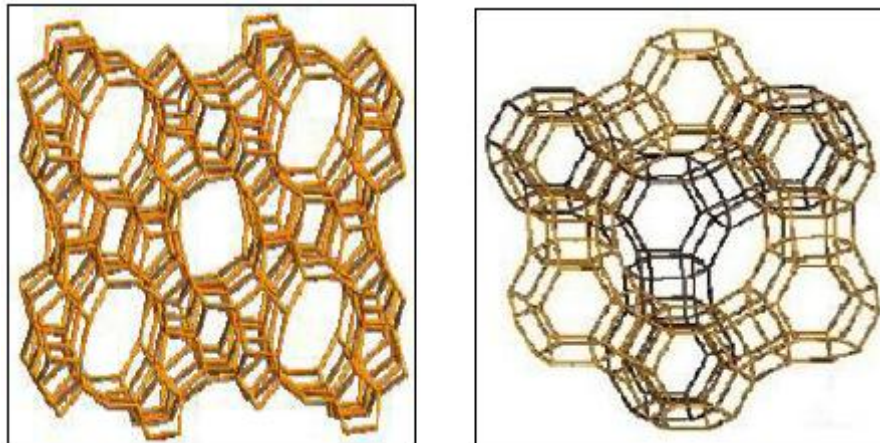


Figure I-9: Une structure des zéolithes [38].

- **Alumines activées**

L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500 m² avec des pores de 20 à 140

Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite.

L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [36].

- **Gels de silice**

Les gels de silice ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minérale comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension

à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [39].



Figure I-10 : Gel de silice.

- **Charbon actif**

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants tels que les phénols, colorants, pesticides, détergents [40]. La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée (500-2000 m².g⁻¹), et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés [41].

1.2.3.2. Caractéristiques des adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes [42]:

- Haute capacité d'adsorption,
- Sélectivité élevée,
- Aptitude à être facilement régénérés,
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulières élevées des adsorbants sont liées à leur :

- ❖ Structure poreuse,

❖ Surface spécifique.

Tableau I-4 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants [43].

| Adsorbants | Surface spécifique (m ² /g) | Taille des pores (nm) | Porosité Interne | Masse volumique apparente (kg/m ³) |
|-------------------|--|-----------------------|------------------|--|
| Charbons Actifs | 400-2000 | 1-4 | 0.4-0.8 | 300-600 |
| Zéolites | 500-800 | 0.3-0.8 | 0.3-0.4 | 600-750 |
| Gels de Silice | 60-800 | 0.4-0.5 | 0.4-0.5 | 700-800 |
| Alumines Activées | 200-400 | 0.3-0.6 | 0.3-0.6 | 800-950 |

a. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm³.g⁻¹, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte (**Figure I.11**).

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (**Tableau I.5**). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau I-5 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin 1979).

| Désignation | Rayon moyen des pores (nm) | Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹) | Surface spécifique (m ² .g ⁻¹) |
|-------------|----------------------------|---|---|
| Micropores | < 2 | 0,2 – 0,6 | 400 – 900 |
| Mésopores | 2 – 50 | 0,02 – 0,1 | 20 – 70 |
| Macropores | > 50 | 0,2 – 0,8 | 0,5 - 2 |

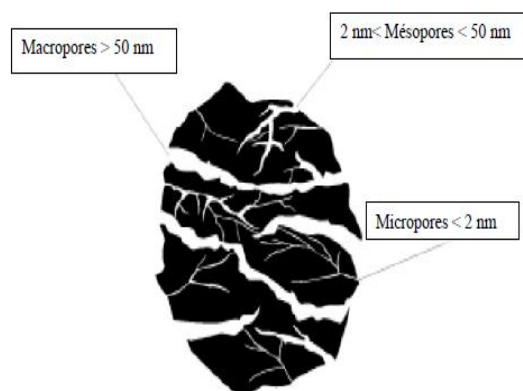


Figure I-11 : Représentation schématique des différents types de pores.

b. La surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m².g⁻¹. Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [44]. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 m².g⁻¹. Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

Tableau I-6 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [45].

| Matériaux adsorbants | Surfaces spécifiques ($m^2 \cdot g^{-1}$) |
|-------------------------------|---|
| Alumines activées | 200-400 |
| Tamis moléculaires carbonés | 300-600 |
| Adsorbants a base de polymère | 100-700 |
| Zéolites | 500-800 |
| Gel de silice | 600-800 |
| Charbons actifs | 400+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 mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [44], comme représenté sur la (Figure I-12).

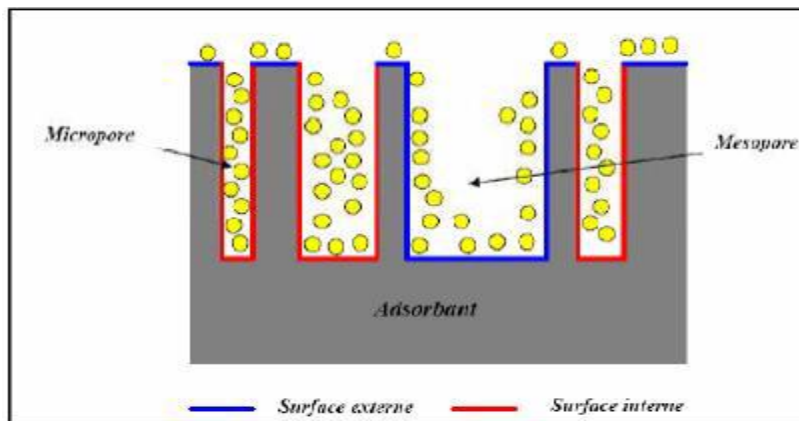


Figure I-12 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant) [44].

c. Densité apparente

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Elle rend compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg. m^{-3} .

d. Granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [46].

I.2.4. Le mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption est l'un des transferts de matière qui s'effectue entre le fluide et l'adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes (**Figure I.13**). Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant en passant par les étapes suivantes [57] :

- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située voisine de la surface de l'adsorbant ;
- ✓ Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;
- ✓ Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers le site actifs) ; Interaction d'adsorption du colorant au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

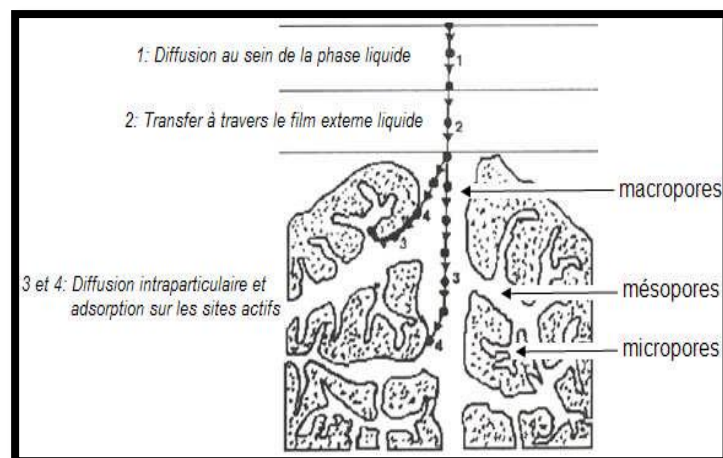


Figure I-13 : Mécanisme de l'adsorption sur les solides poreux.

I.2.5. Les Paramètres influençant l'adsorption

Ils peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- **Surface spécifique**

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [48].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [49]. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon.

- **Nature de l'adsorbat**

L'adsorption d'un soluté sur charbon actif est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La taille de molécules (ou la masse molaire) de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [50]. D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble

dans le solvant, mieux elle est adsorbée". La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est facile [51].

- **Caractéristiques de l'adsorbant**

La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique à cause des groupements fonctionnels à la surface du charbon. Enfin, de nombreux auteurs ont montré que la granulométrie du charbon n'avait pas d'effet sur les équilibres d'adsorption [52]. Le broyage du charbon ne joue pas sur le volume poreux, la surface spécifique et le diamètre moyen des pores. Par contre, la taille des particules de charbon a un effet majeur sur la cinétique d'adsorption d'où l'importance du choix du temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

- **Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...). Par traitement chimique des charbons, Karanfil et Kilduff ont augmenté l'acidité de la surface ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de l'adsorption des composés hydrophobes [53].

- **pH**

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le pKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les

meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [48]. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu.

- **Température**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température qui définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al. Pour des adsorbants peu coûteux variés et des colorants divers. De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente. L'augmentation de la température conduite, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption.

- **Cinétique de l'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption traduit l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps. C'est un paramètre important pris en considération lors du choix d'un adsorbant. Une adsorption rapide est recommandée pour les méthodes de traitement utilisant l'adsorption comme processus de purification [54].

I.2.6 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'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, ...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant ...) [54].

$$q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$$

I.1

Avec:

q : Capacité d'adsorption du l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_0 : Concentration initiale du l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$;

C_e : Concentration du l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du l'adsorbant (g).

I.2.7. 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 [54] :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux.

I.2.8. Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I.2.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). (**Figure I.14**) illustre la forme de chaque type d'isotherme.

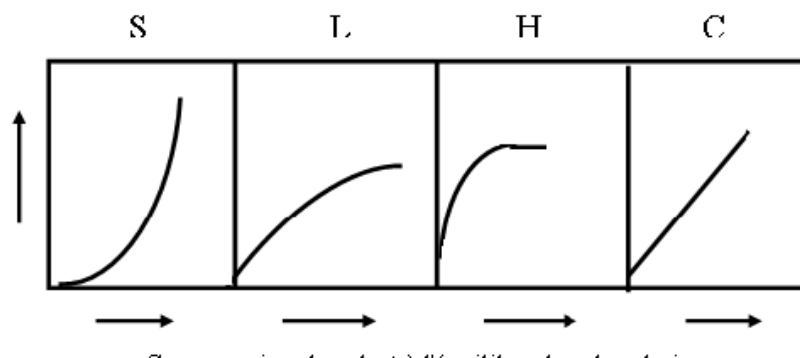


Figure I-14 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [55].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [55]:

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également

apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [56].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [56].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption.

Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [56].

I.2.8.2. 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.3.8.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir a pour objectif de décrire de façon simple la formation d'une monocouche d'un adsorbat.

À l'équilibre, on retrouve une équation, telle

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad \text{I.2}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée du soluté à l'équilibre (mg/g ou mmol/g,) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).

Les paramètres q_m (mg/g ou mmol/g) et K_L (L.mg⁻¹ ou L. mmol⁻¹) représentent respectivement la capacité maximale d'adsorption et le rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La linéarisation et la présentation graphique de l'équation (1.2) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L [57].

I.2.8.2.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich, qui permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, est exprimé par les équations suivantes :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{Ou} \quad \log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad \text{I.3}$$

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

Avec :

q_e : La quantité de substance adsorbée à l'équilibre (mg/g^{-1}) ;

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

K_f et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement [58].

I.2.8.2.3. Modèle de TEMKIN

La dérivation de l'isotherme de TEMKIN suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique et l'absorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

L'isotherme de TEMKIN est représentée par l'équation suivante [59] :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad \text{I.4}$$

Avec :

q_e : quantité adsorbées à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l);

R : constante universelle de gaz parfaits $8.314 \text{ (j.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$;

T : température absolue (K) ;

b_T : variation de l'énergie d'adsorption ($\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{g.mg}^{-1}$) ;

K_T : constante d'équilibre de TEMKIN (L.mg^{-1}).

I.3. Charbon actif

I.3.1. Définition de charbon actif

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous

forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

I.3.2. Elaboration de charbon actif

1.3.2.1. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

➤ Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [60, 61] bagasse de canne à sucre [62, 63];
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [64] ;
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, d'eucalyptus [63, 65] lignite [66].

➤ Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

➤ Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe.

I.3.3. Procèdes de fabrication du charbon actif

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [67].

Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers. Ces matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes (**Figure I.15**) : la carbonisation et l'activation [68].

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 m². g⁻¹ et 100 m². 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 (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂).

b. Activation chimique

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

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES COLORANTS ET LE PHENOMENES D'ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF

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 $500^\circ C$ et $900^\circ C$.

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 [69].

La préparation du charbon actif est schématisée dans l'organigramme présenté dans (Figure I-15) ci-dessous.

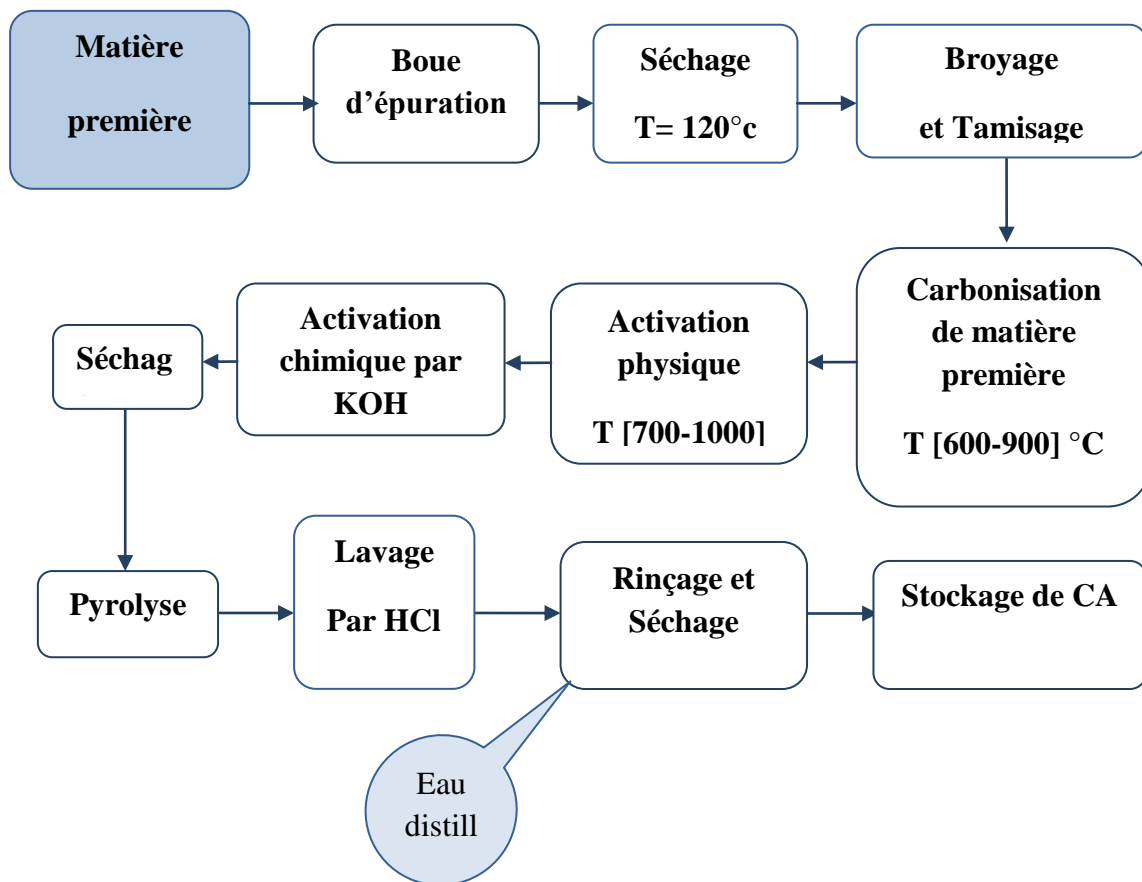


Figure I-15 : Organigramme de la préparation de charbon actif.

I.3.4. Propriétés du charbon actif

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

- **Propriétés texturales**

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon.

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $f_p < 2$ nm), des mésopores ($2 < f_p < 50$ nm) et des macropores ($f_p > 50$ nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [70]. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

- **Propriétés chimiques**

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation [71]. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

I.3.5. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [72].



Figure I-16 : Charbon actif en extrude [72].

- **Charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 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 [72].



Figure I-17 : Charbon actif en poudre [72].

- **Charbon actif engrain**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, 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 [72].



Figure I-18 : Charbon actif en grain [72].

I.3.6. Utilisation des charbons actifs

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

- **Purification des eaux**

L'eau est débarrassée des matières indésirables, c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), avant rejet dans l'environnement, mais aussi le cas des eaux potables.

- **Industrie pharmaceutique**

Les charbons actifs donnent d'excellents résultats dans la purification et l'extraction des antibiotiques, des vitamines, des antalgiques, etc.

- **Agro-alimentaire**

Les charbons actifs ayant de bonnes capacités désodorisantes, décolorantes et épurantes, leur emploi est très indiqué dans le traitement des sirops de sucre (de betterave ou de canne), de glucose, dans le traitement des huiles de tables et des graisses, des jus de fruits, etc. [73].

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté des données bibliographiques sur différents types de colorants organiques, leur nature, leur classification, leur structure moléculaire organiques, leurs toxicités et les principales techniques pour éliminer ses substances.

Et nous avons donné un aperçu sur le procédé de l'adsorption, rappelé aussi les principes de base de chacun de ce procédé ; les différents types d'adsorption isotherme et exposé les modèles les plus couramment utilisés pour illustrer ces isothermes. D'autres part nous avons parlé de types adsorbant le plus utilisé c'est le charbon actif que nous avons choisi. La préparation de charbon actif à partir de diverses matières premières, ce qui confirme l'importance de ce type de matériau dans l'industrie de l'adsorption a été identifié. Plusieurs facteurs impliqués dans la préparation du charbon actif de différentes manières pour développer les ressources naturelles ont été discutées.



Chapitre II

MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP



Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : l'adsorption sur le charbon actif (commercialisé et préparé à partir de grain de dattes).

II.1. Matériels et produits

II.1.1. Appareillages

Pour faire cette étude, on a utilisées les matériels suivants :

- Agitateurs magnétiques **SCIOLOGEX MS7-H550-Pro** ;
- Balance analytique ;
- Etuve **mommert_UN55** ;
- Spectrophotomètre **UV-1800 SHIMADZU**;
- Thermomètre.

II.1.2. Produits

Pour faire cette étude, on a utilisées les produits suivants :

- Méthyl Orange,
- Eaux distillée,
- Charbon actif commercial,
- Charbon actif préparé (**A7**).

II.1.3. Choix de colorant étudié (Méthyl Orange)

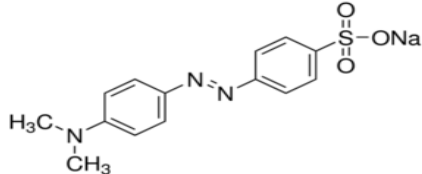
Le choix étudié répond aux critères suivants. :

- Leurs capacité d'adsorbées sur les solides poreux.
- Leur solubilité dans l'eau est élevée.
- Analyse simple et rapide par spectrophotométrie UV/Visible.

Les propriétés chimiques et physiques de Méthyl Orange II sont présentées dans **le tableau II.1** suivant :

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

Tableau II-1 : caractéristique chimique et physique de MO.

| | |
|---|---|
| Famille | Azoïques |
| Appellation Chimique | acide <i>p</i> -diméthylamino-azobenzène-sulfonique |
| Formule brute | C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃ S |
| Masse molaire (g·mol⁻¹) | 305,353949 |
| Solubilité dans l'eau (g·l⁻¹) | 5,20 à 19,85 °C |
| λ_{max} (nm) | 450 |
| PKa | 3,39 ³ |
| Structure |  |

II.1.4. Le choix des adsorbants

- **Charbon actif commercial**

Le charbon actif commercial est un matériau constitué essentiellement de matière carboné à structure poreuse. Présente en général une grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

Tableau II-2 : Caractéristiques de charbon actif commercial.

| Adsorbants | Surface spécifique (m ² /g) | Taille des pores (nm) | Porosité interne |
|---------------|--|-----------------------|------------------|
| Charbon actif | 400 – 2000 | 1 – 4 | 0.4 - 0.8 |

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

- **Charbon actif préparé à partir de noyaux de datte**

Tableau II-3 : Caractéristiques de charbon actif préparé à partir noyaux de datte.

| | |
|--------------------------------|--|
| Granulométrie (mm) | 0,425-0,5 |
| Conditions de pyrolyse | 700°C, 2h, 250ml/min(N₂), 5°C/min |
| Conditions d'activation | 900°C, 2h, 250ml/min(CO₂), 5°C/min |
| Nomination | A7 |

II.2. Méthode d'analyse

Pour le Méthyl Orange, l'analyse est réalisée par un spectrophotomètre Ultra violet-visible de type **UV-1800 SHIMADZU**.

II.2.1. Principe de détermination par spectroscopie d'absorption

Un échantillon de la substance à examiner est exposé à un rayon de lumière à une longueur d'onde bien déterminée ou variable, qui est absorbé.

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source lumineuse, le système dispersif, cuvette et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (**Figure II.1**).

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre. Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux. C'est pourquoi la longueur d'onde est réglée en fonction de la substance dont on veut connaître la concentration [74].



Figure II-1 : Spectrophotomètre Ultra violet-visible **UV-1800 SHIMADZU**.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [75].

II.3. Méthodes Expérimentales

II.3.1. Démarche expérimentale

En adsorption, le monde opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la solution en colorant organique (MO).
- Le séchage du (CAC) et (CAP) dans l'étuve à 100 °C
- La mise en agitation à des paramètres fixés.
- Filtration au but de séparation de la phase solide et liquide.
- Mesure de l'absorbance par spectrophotomètre Ultra violet-visible

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

II.3.2. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)

Notre travail a été effectué sur deux types de charbon : le charbon actif commercial(CAC) et le charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes (CAP).

Avant l'utilisation, le charbon actif employé est de marque mommert_UN55 a été bien séché dans une étuve à 100°C pendant 3 jours



Figure II-2 : Etuve mommert_UN55.

II.3.3. Préparation des solutions mères

La solution mère en Méthyl Orange a été préparée par dissolution de 15 mg dans 1 litre d'eau distillée dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique avec vitesse d'agitation, ($v=500$ tr/min) à permis d'obtenir une solution homo

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP



Figure II-3 : Solution mère de (MO).

II.3.3.1. Longueur d'onde

La **figure II.4** représente le spectre d'adsorption du Méthy Orange en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur d'onde maximale pour effectuer l'adsorption, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant représente un maximum d'absorption.

On remarque que la longueur d'onde est de $\lambda_{\max}=450$ nm pour une maximale absorption.

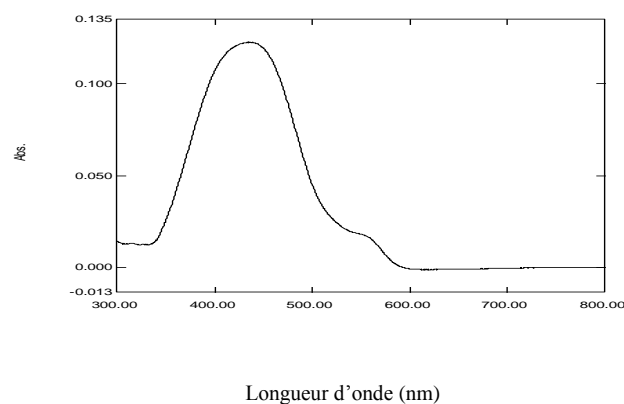


Figure II-4 : Spectre d'adsorption de Méthyl Orange (15 mg/l) en solution aqueuse.

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

II.3.4. Préparation des solutions diluées

A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90). Chaque volume de solution est dilué jusqu'à (100 ml). Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

Tel que :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg /l) ;

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (ml);

C_2 : Concentration de la solution fille (mg/l);

V_2 : Volume de la solution mère fille (ml).

Les solutions préparées sont analysées par spectrophotomètre Ultra-violet (UV) avec $\lambda_{\max}=450$ nm. Après on trace la courbe d'étalonnage $q=f(C_e)$.

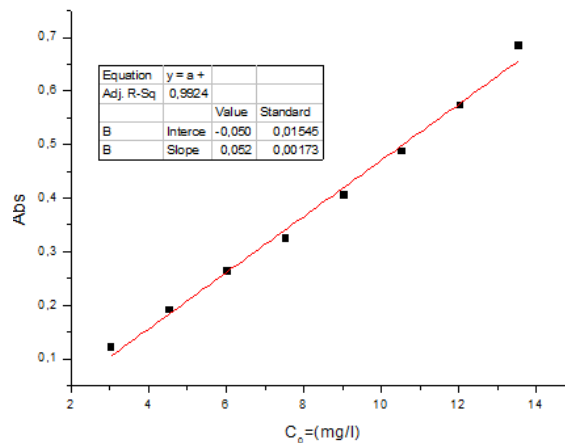


Figure II-5 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant MO ($\lambda_{\max} = 450$ nm).

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES D'ELIMINATION DE COLORANT ORGANIQUE PAR CAC ET CAP

II.4. Cinétique de l'adsorption

L'élimination de colorant Méthyl Orange d'adsorption de charbon actif a été étudiée sous les conditions opératoires suivantes :

- L'effet de concentration initiale C_0 ;
- L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) ;
- L'effet de température ;
- Le temps de contact.

II.5. Isotherme de l'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés sous agitation continu, l'élimination Méthyl Orange par le Charbon actif commercial et préparé (A7) est effectuée avec un volume de 25ml. Les concentrations des solutions sont variées de : (1,2 ; 2,4 ; 3,6 ; 4,8 ; 6 ; 7,2 ; 8,4 ; 9,6 ; 10,8 ; 12 mg/L). La masse de l'adsorbant est de 5mg. Les solutions sont agitées pendant un temps d'équilibre de 65 minutes à, une température constante de 15°C.les solution sont filtrées et les filtrats sont analysées par UV visible à la longueur d'ondes maximale $\lambda_{\max}=450$ nm.

Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât.

Pour la modélisation des isothermes nous avons utilisé les modèles suivants: Langmuir, Freundlich et Temkin.



Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION



Introduction

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. En effet, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption de colorant azoïque ; Le Méthyl Orange, comme polluant organique sur deux charbons actif ; un charbon actif commercial et préparé à partir des noyaux de dattes.

III.1. Cinétique d'adsorption du MO par charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP)

III.1.1. Etude paramétrique

III.1.1.1. Effet de concentration initiale de colorant

D'après la revue bibliographique, la concentration initiale du polluant organique à une influence importante sur la capacité d'adsorption du colorant sur un support solide.

Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales du colorant Méthyl Orange (6 ; 7,2 ; 8,4 ; 9,6 ; 10,8 ; 12; 13,5 et 15 mg/L). Le volume est maintenue constant à 25 ml.

Les résultats obtenus sont présentés dans la **figure III.1** :

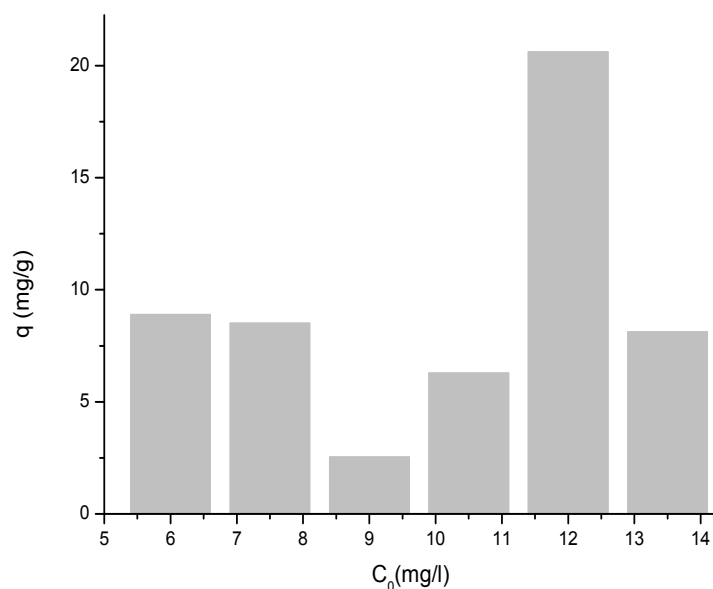


Figure III.1 : Influence de concentration initiale de colorant MO ($v= 25$ ml, $m= 10$ mg, $v=150$ tours/min, $\lambda_{\max} = 450$ nm).

Nous remarquons que la concentration qui a une quantité d'adsorption maximale est 12 mg/l. Donc cette concentration (12 mg/l) fixée pour toutes les expériences.

III.1.1.2. Effet de la masse charbon actif

La masse de l'adsorbant est un facteur très important influençant l'adsorption du colorant. Dans cette étude, nous fixons ($C_0=12$ mg/l, $v= 25$ ml, vitesse d'agitation= 150 tr/min, $\lambda_{\max}= 450$ nm) tous en faisant varier la masse de charbon actif entre 5mg et 15 mg. Les résultats obtenus sont représentés dans **la figure III.2**.

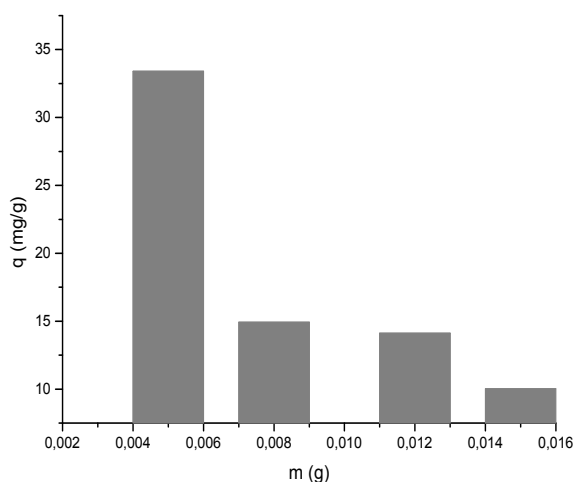


Figure III-2 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du MO ($C_0=12$ mg, $v=25$ ml, vitesse d'agitation = 150 tours/min, $\lambda_{\max}=450$ nm).

La figure III.2 représente l'évolution de la quantité adsorbée du colorant (MO) à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant.

Cette figure montre que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la masse d'adsorbant (charbon actif) la quantité adsorbée à l'équilibre diminué de 33,41 mg/g à 10,025 mg/g, elle est donc maximale lorsque la masse est faible.

III.1.1.3. Effet de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ont été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée.

Pour étudier l'influence de la température sur l'élimination du colorant Méthyl Orange, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 15 à 45 °C dans un plaqué chef ente pour ($C_0=12$ mg/l, $m=5$ mg, $v= 25$ ml, vitesse d'agitation= 150 tr/min, $\lambda_{\max}=450$ nm).

Les résultats obtenus sont présentés dans **la figure III-3** :

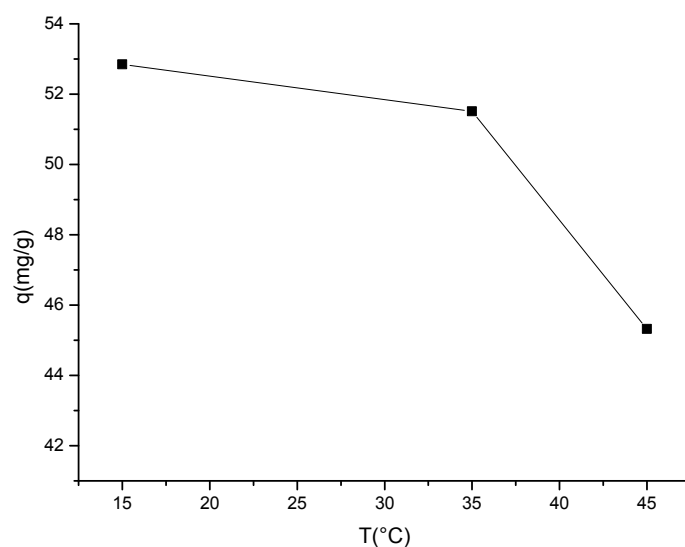


Figure III-3 : Influence de la température sur l'adsorption du MO à ($C_0=12$ mg/l, $m= 5$ mg, $v= 25$ ml, vitesse d'agitation= 150 tr/min, $\lambda_{\max}=450$ nm).

La figure III.3 représente Influence de la température sur l'adsorption de MO, on remarque que la température qui a une quantité d'adsorption maximale 52,85 mg/g est $T=15^\circ\text{C}$. Donc la valeur optimale est $T=15^\circ\text{C}$.

III.1.1.4. Temps de contact

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre, il s'agit du temps à partir du quel la concentration de soluté n'évolue pas.

L'impact de ce paramètre sur l'efficacité d'adsorption de charbon actif a été étudié sous les conditions opératoires suivantes : ($C_0=12$ mg/l, $m= 5$ mg, $T=15^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation= 150 tr/min, $\lambda_{\text{max}}=450$).

Les résultats obtenus sont présentés dans **la figure III-4** :

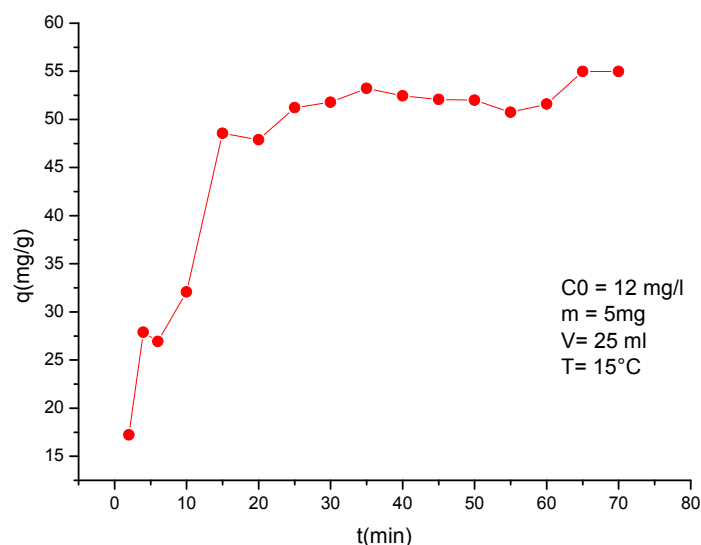


Figure III-4 : Influence de la cinétique sur l'adsorption du MO à ($C_0=12$ mg/l, $m= 5$ mg, $T=15^\circ\text{C}$, vitesse d'agitation= 150 tr/min, $\lambda_{\text{max}}=450$ nm).

D'après **la figure III.4**, on remarque que la quantité de colorant (MO) sur le charbon actif augmente avec le temps de contact.

Donc le temps d'équilibre est estimé à environ 65 min avec une quantité Adsorbée .ce temps de contact est fixé (65min) pour toutes les expériences.

III.2. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide.

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous : Modèle de Freundlich ; Langmuir et Modèle de Temkin [29]. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption de MO sur le charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP) (noyaux de dattes). Ces isothermes sont établies dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions $V=25$ ml.
- Concentration initiale $C_0=12$ mg/l
- Masse des charbons actifs $m=5$ mg.
- Température $T = 15$ °C.
- Temps de contact $t= 65$ min.
- vitesse d'agitation $v= 150$ tr/min.

III.2.1 Isothermes d'adsorption du MO par charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP)

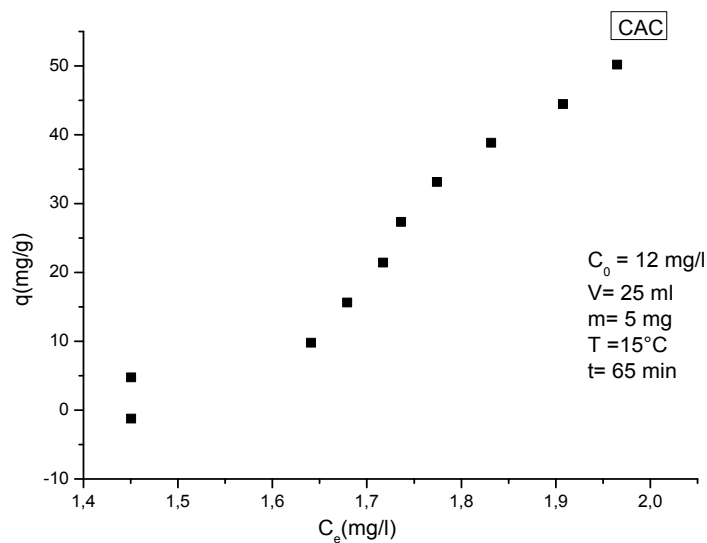


Figure III-5 : Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur le CAC.

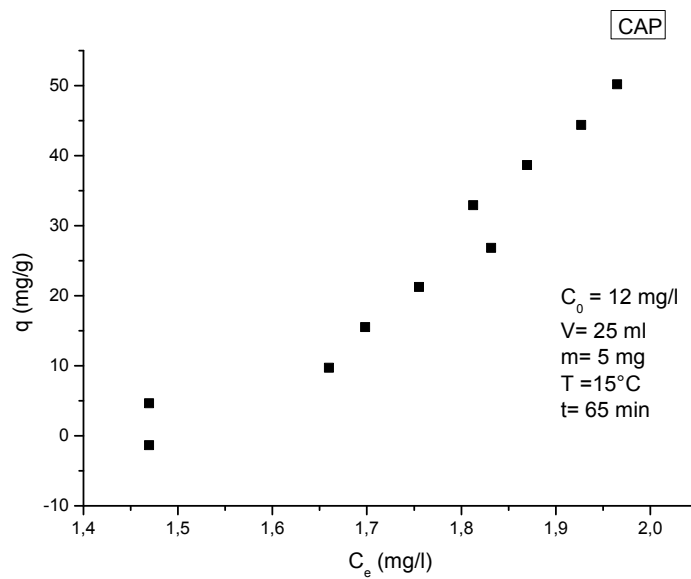


Figure III-6 : Isotherme expérimentale d'adsorption du MO sur le CAP (A7).

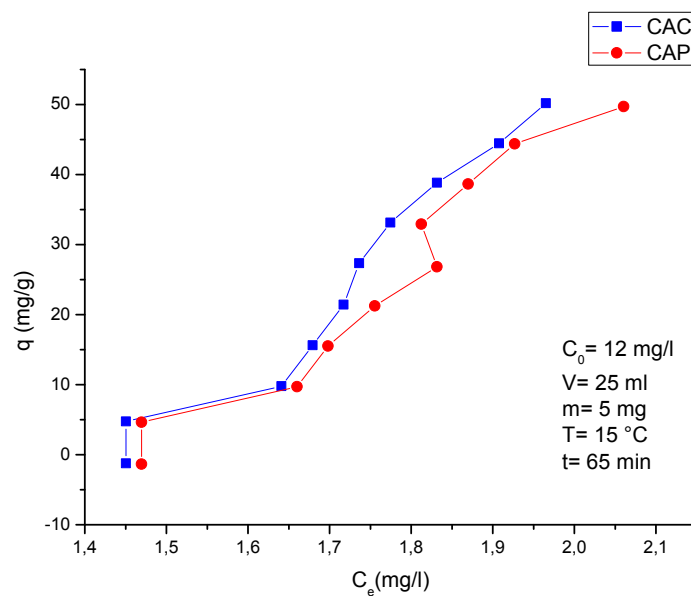


Figure III-7 : isothermes expérimentales d'adsorption du MO sur CAC et CAP (A7).

III.3. Modélisation

III.3.1. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du MO par les CAC et CAP

La description mathématique de l'adsorption à l'interface solide-liquide est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

matière. Les réactions d'adsorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin sont les plus utilisés.

Ce travail a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

a) Modèle de Freundlich pour CAC

Le modèle de Freundlich (1926) est appliqué dans le cas de l'adsorption multicouche.

Ce modèle suppose l'existence d'interactions entre molécules adsorbées. Ce modèle est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{III.1}$$

La linéarisation de l'équation de Freundlich permet de déterminer les paramètres $1/n$ et K_f

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad \text{III.2}$$

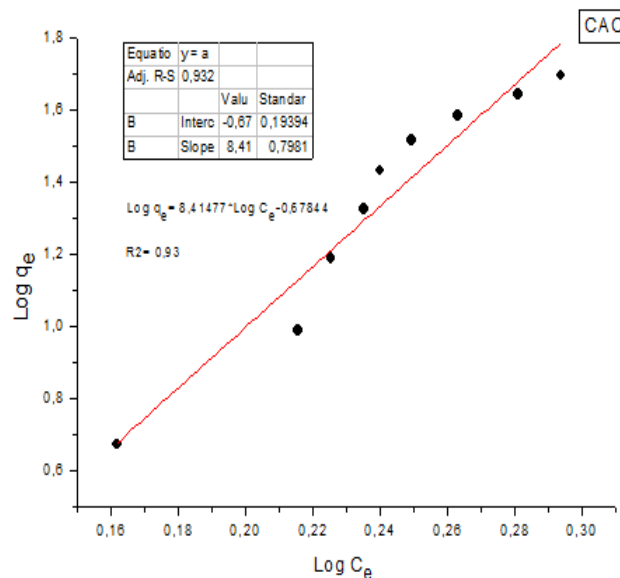


Figure III-8: Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de MO par le CAC.

| $1/n$ | K_f |
|--------------|--------------|
| 8,414 | 0,507 |

✓ Modélisation de Freundlich sur CAC

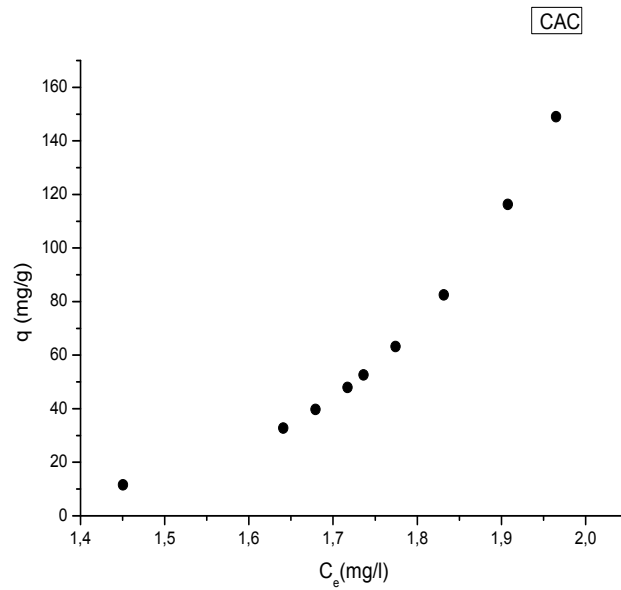


Figure III-9: Modélisation de Freundlich pour l'adsorption de MO par le CAC.

b) Modèle de Langmuir pour CAC

La théorie de Langmuir (1918) suppose:

- L'adsorbant a une capacité d'adsorption limitée (q_{max}).
- Adsorbant forme une monocouche sur la surface de l'adsorbant.
- Les sites actifs sont identiques.
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad \text{III.3}$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres (q_m et K_L) de forme 1 :

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + K_L * C_e}{q_m * K_L * C_e} = \frac{1}{q_m * K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{III.4}$$

En représente : $\frac{1}{q} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$

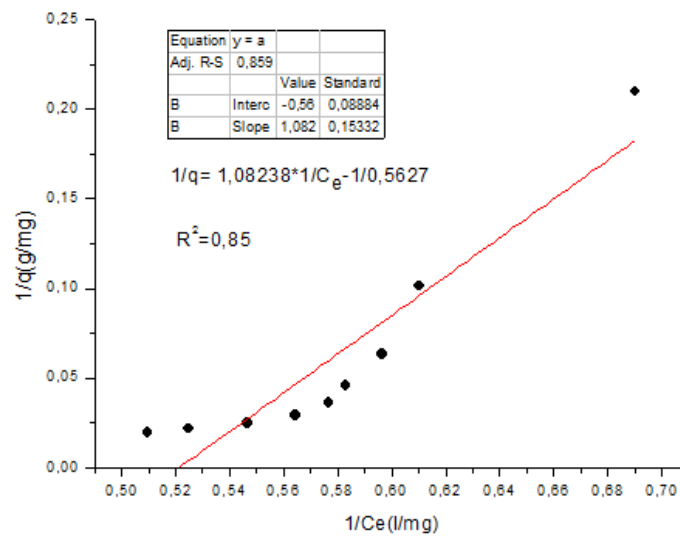


Figure III-10 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir.

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de forme 2 comme suite:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e \quad \text{III.5}$$

En représente: $\frac{C_e}{q} = f(C_e)$

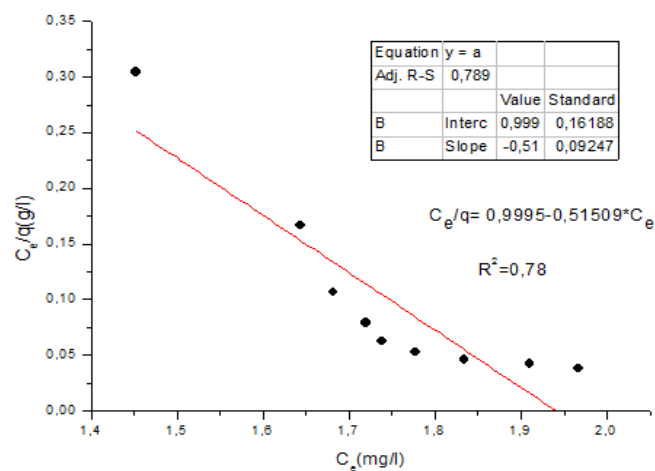


Figure III-11 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

La linéarisation du modèle de Langmuir se présente selon la représentation de forme 3 comme suit:

$$q_e = -\frac{1}{K_L} * \frac{q_e}{C_e} + q_m \quad \text{III.6}$$

En représente: $q/C_e=f(q_e)$

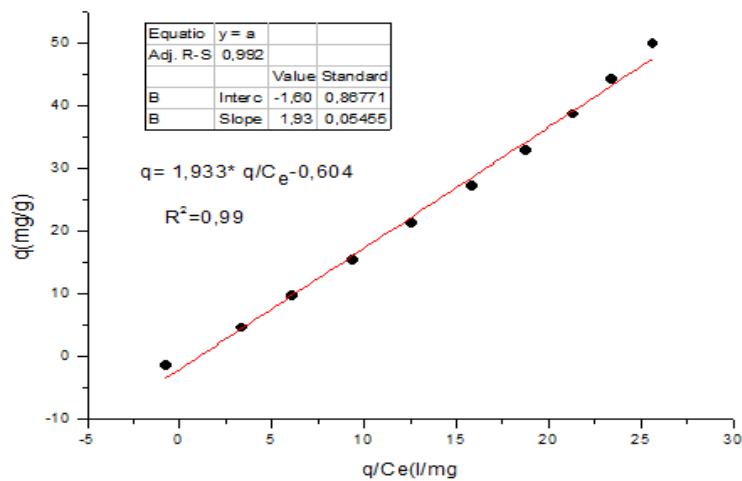


Figure III-12 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.

Le modèle de Langmuir peut également être présenté sous la forme 4 :

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L * q_e + K_L * q_m \quad \text{III.7}$$

En représente: $q/C_e=f(q_e)$

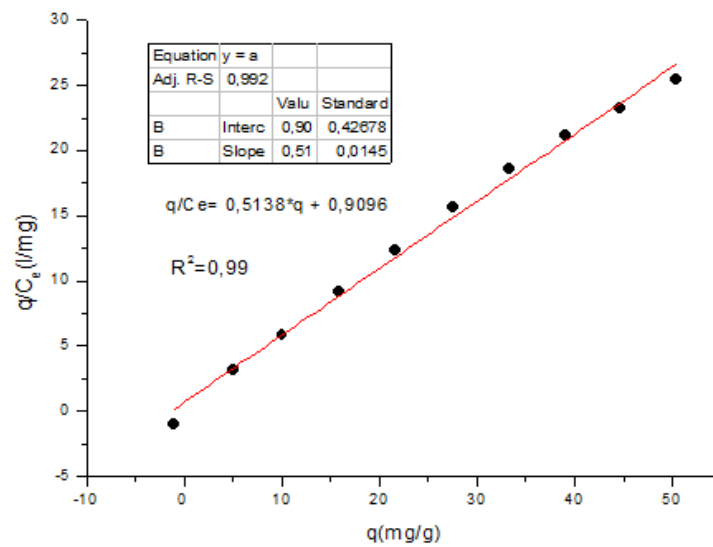


Figure III-13 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 4 de l’équation de Langmuir.

| q_m | K_L |
|-------|-------|
| 1,77 | 0,513 |

Le modèle de Langmuir peut également être présenté sous la forme 5 :

$$\frac{1}{C_e} = K_L * q_m \frac{1}{q_e} - K_L \quad \text{III. 8}$$

En représente : $1/C_e = f(1/q)$

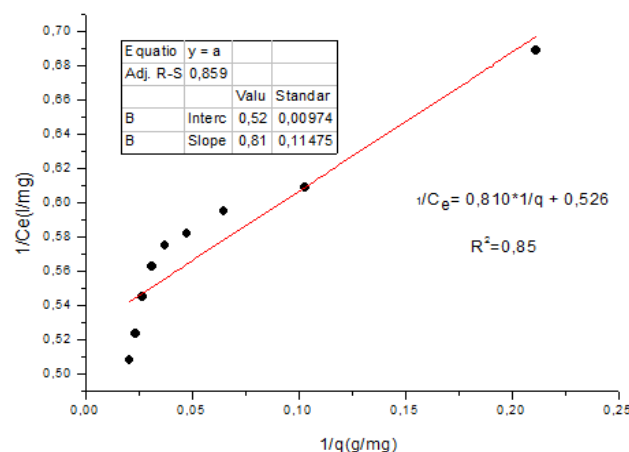


Figure III-14 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 5 de l’équation de Langmuir.

✓ Modélisation de Langmuir sur CAC

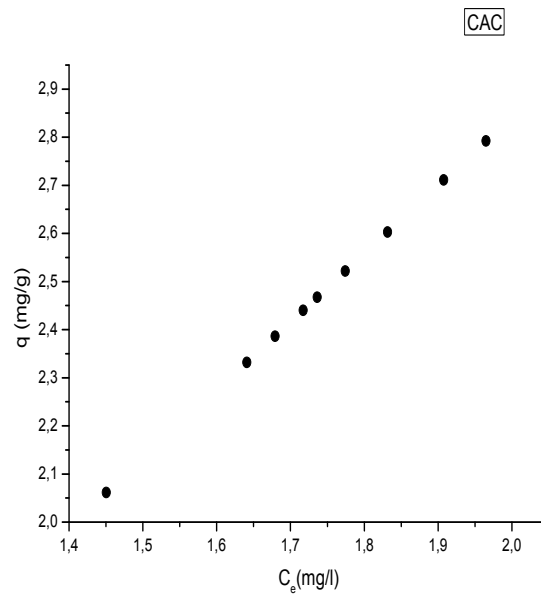


Figure III-15 : Modélisation de Langmuir pour d'adsorption sur CAP (A7).

c) Modèle de Temkin pour CAC

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad \text{III.9}$$

La linéarisation de l'équation de Temkin permet de déterminer les paramètres b_T et K_T

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(C_e) + \frac{R * T}{b_T} * \ln(K_T) \quad \text{III. 10}$$

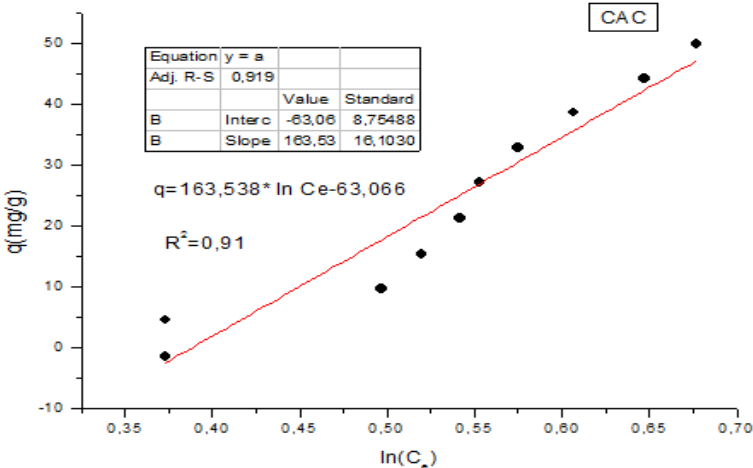


Figure III-16 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAC.

| R | T | b _T | K _T |
|-------|--------|----------------|----------------|
| 8,314 | 288,15 | 14,64 | 0,680 |

✓ Modélisation de Temkin sur CAC

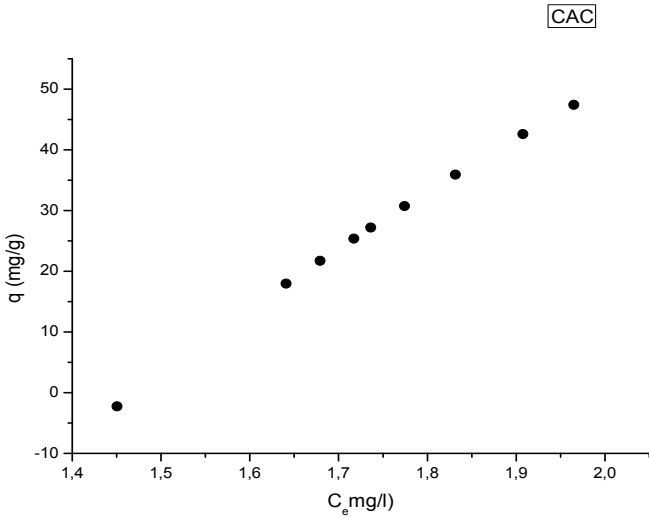


Figure III-17 : de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAC.

d) Modèle de Freundlich pour CAP(A7)

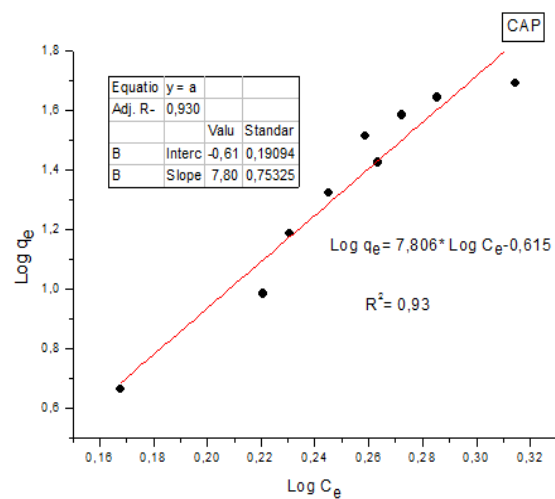


Figure III-18 : Modélisation Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de MO sur CAP(A7).

| 1/n | K _f |
|--------|----------------|
| 7,8065 | 0,540 |

✓ Modélisation de Freundlich sur CAP

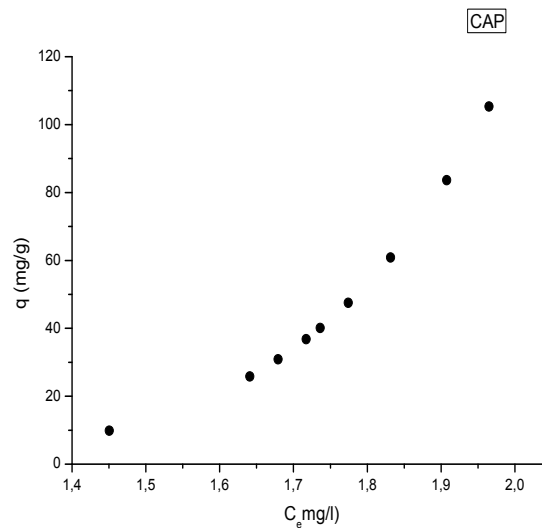


Figure III-19 : Modélisation de Freundlich pour l'adsorption de MO sur CAP (A7).

e) Modèle de Langmuir pour CAP (A7)

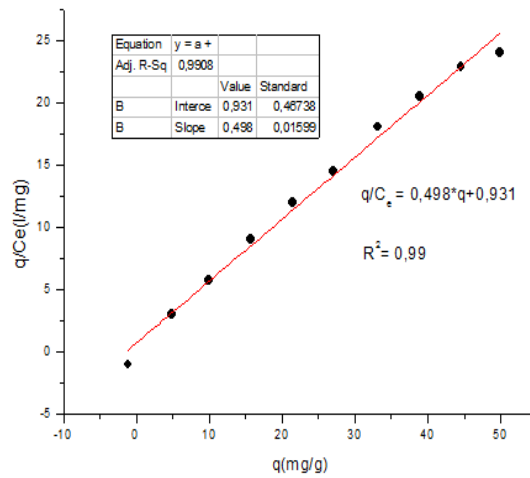


Figure III-20 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de MO sur CAP (A7).

| q_m | K_L |
|-------------|--------------|
| 1,86 | 0,498 |

✓ Modélisation de Langmuir sur CAP

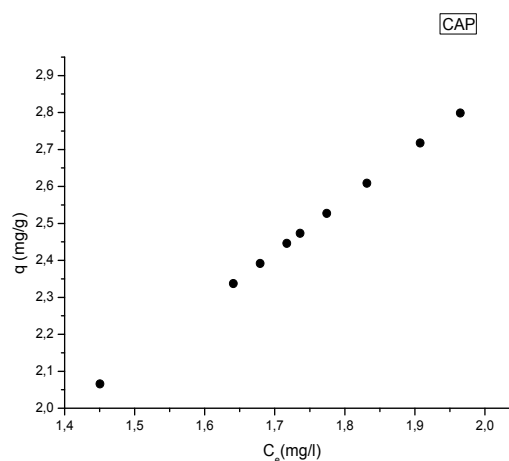


Figure III-21 : Modélisation de Langmuir pour l'adsorption de MO sur CAP (A7).

f) Modèle de Temkin pour CAP (A7)

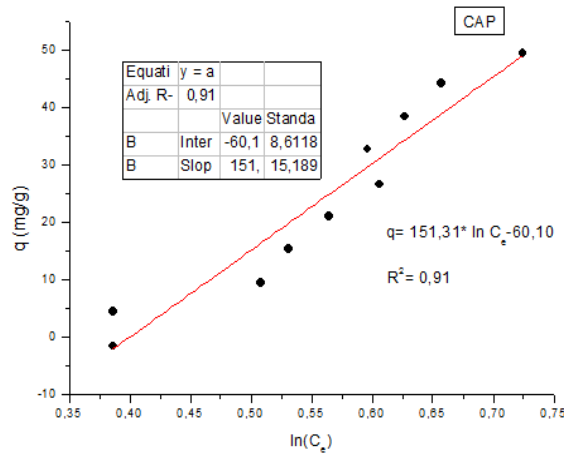


Figure III-22 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAP (A7).

| R | T | b _T | K _T |
|-------|--------|----------------|----------------|
| 8,314 | 288,15 | 15,83 | 0,672 |

✓ Modélisation de Temkin sur CAP

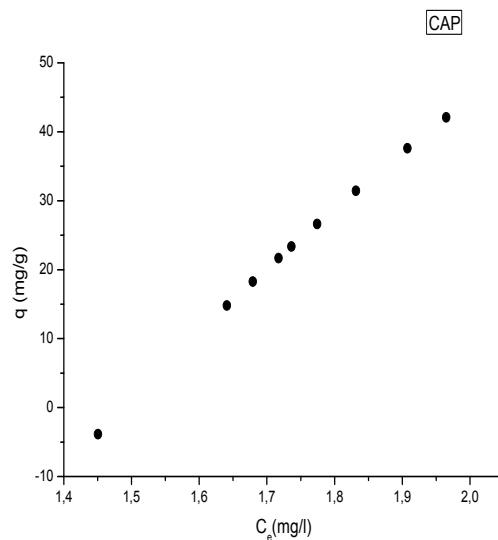


Figure III-23 : Modélisation de Temkin pour l'adsorption de MO sur CAP (A7).

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

Les représentations linéaires nous ont permis d'obtenir les valeurs expérimentales de cette absorption en traçant les paramètres d'équilibre et les valeurs fixes de Langmuir, Freundlich et Temkin qui ont été recueillies par régression linéaire (**tableau III.1**).

Tableau III-1 : Constantes des isothermes Freundlich, Langmuir, et Temkin de l'adsorption du MO sur CAC et CAP(A7).

| Isothermes | Méthyl Orange | | |
|------------|---------------|-------|----------|
| | Paramètre | CAC | CAP (A7) |
| Freundlich | R^2 | 0,93 | 0,93 |
| | N | 0,118 | 0,128 |
| | K_f | 0,507 | 0,540 |
| Langmuir | R^2 | 0,99 | 0,99 |
| | q_m | 1,77 | 1,86 |
| | K_L | 0,513 | 0,498 |
| Temkin | R^2 | 0,91 | 0,91 |
| | b_T | 14,64 | 15,83 |
| | K_T | 0,680 | 0,672 |

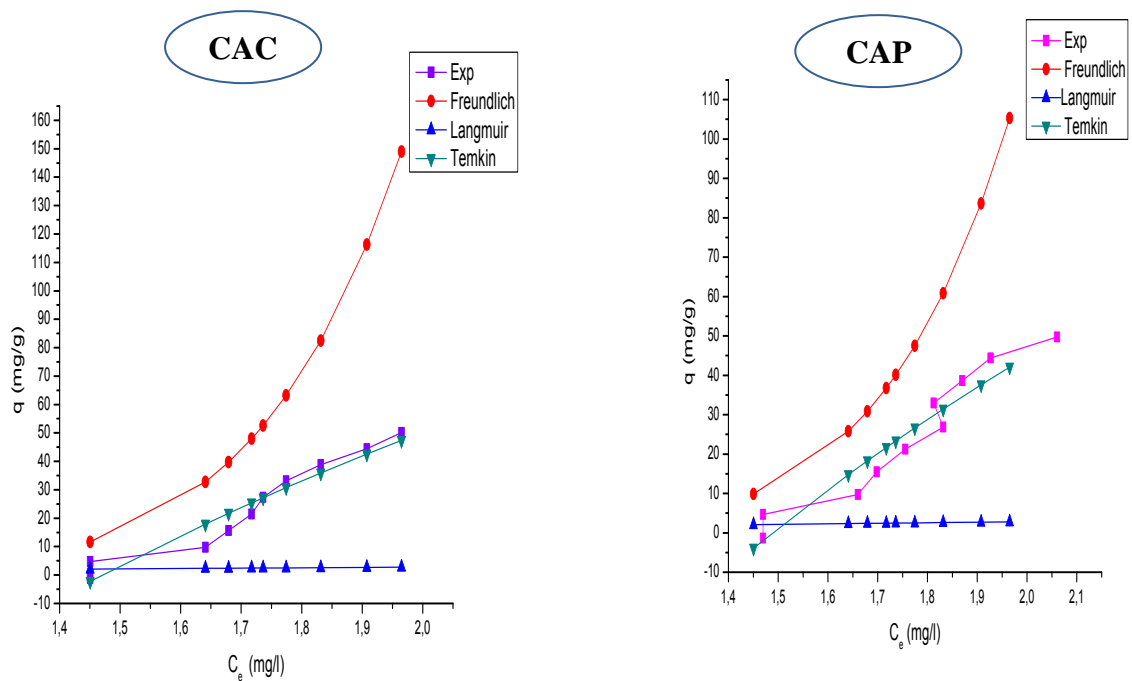


Figure III-24 : Isotherme d'adsorption du Méthyl Orange à 15°C selon les différents modèles appliqués par : Charbon actif commercial(CAC), Charbon actif préparé(CAP).

L'étude de la modélisation des cinétiques d'adsorption du MO par les deux ; charbon actif commercialisé et préparé à partir de grain de dattes permettent de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Le modèle de Temkin est le plus approprié avec $R^2 = 0,91$ et l'adsorption correspondante est de type hétérogène



Conclusion générale



Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier d'un procédé non destructif (adsorption sur charbon actif). L'adsorption peut être définie comme étant l'opération fondamentale de génie chimique, qui exploite l'aptitude de certains solides à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de l'élimination d'un colorant organique sur charbon actif par l'adsorption.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le Méthyl Orang par adsorption en utilisant deux charbons actifs, charbon actif commercialisé et autre préparé à partir de grains de dattes, l'influence de divers paramètres physico-chimiques sur les performances des adsorbants ont été étudiées et discutés.

Les résultats obtenus au cours cette études ont été résumé comme suit :

- L'élimination maximale du Méthyl Orange été atteinte à concentration initiale de colorant 12 mg/l, la dose de charbon actif 5 mg et à température 15°C.
- La capacité d'adsorption maximale est obtenue au temps égal à 65 min.
- Les données d'adsorption d'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de Temkin.

Comme nous concluons que le processus de mise en œuvre de l'adsorption du Méthyl Orange par charbon actif simple et rapide, Il est également considéré comme une technique écologique et économique pour traiter des solutions de colorants.

L'importance de procédés d'adsorption dans l'industrie réside pour la dépollution et la purification des eaux polluantes et la protection de l'environnement.



Solution de Méthyl Orange.



Agitateurs magnétiques SCIOLOGEX MS7-H550-Pro



Balance analytique.



Charbon actif commercialisé (CAC)

.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Julien Reungoat. Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone: Application au traitement d'effluents aqueux industriels. thèse de doctorat. Institut national des sciences appliquées de toulouse, Université de toulouse ,2007.
- [2] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J.of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.
- [3] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan. Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons. Flui. Phas. Equil. 317 (2012) 9-14.
- [4] L. Meljac, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [5] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [6] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [7] Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs. Part II. Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15 (1986), pp. 479-491.
- [8] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [9] Juster N. J., Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, 39 (11) (1962), pp. 596-601.
- [10] Perrin, R., Scharff, J.-P, 1993, Chimie industrielle 1 MASSON, PARIS
- [11] L. Howard. Needles, « Textile fibres, dyes, finishes, and processes », University of California, Davis, Davis California (Mars 1986).
- [12] K. Hunger, « industrial dyes: chemistry, propreties, applications », Edition : Wiley vch (2003).

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [13] M. Iqbal, Ministry of Science and Technology (Applied Chemistry) (2008)
- [15] Øllgaard, Henriette, et al. "Survey of azo-colorants in Denmark. "Consumption, use, and environmental aspects Miljøprojekt 509 (1998).
- [16] Tsuda, S., Matsusaka, N., Madarame, H., Ueno, S., Susa, N., Ishida, K., ...& Sasaki, Y. F. The comet assay in eight mouse organs: results with 24 azo compounds. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Vol.465(1), 11-26, (2000).
- [17] Combes, R. D., &Haveland-Smith, R. B. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthène dyes. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, Vol.98(2), 101-243,(1982).
- [18] TRACHI, Mahmoud, BOURFIS, Nassima, BENAMARA, Salem,et al. Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, , vol. 18, no 4, p. 492-502, (2014).
- [19] ABOUZAIID A., (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62.
- [20] DESOILLE H., SCHERRER J., TRUHAUTER R., (1987).Précis de médecine du travail, 5ème Edition Masson, p838-845.
- [21] BLIEFERT C., PERRAUD R., (2004). Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets. Editions de boeck, Bruxelles, p10.
- [22] HAN R., DING D., XU Y., ZOU W., WANG Y., LI Y., ZOU L., (2008). Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode, *Bioresour. Technol*, Vol 99, p2938–2946.
- [23] NORSETH T., (1981). The carcinogenicity of chromium, *Environ. Health prespect*, Vol 15,p 255-270.
- [24] CHATTERJEE S., CHATTERJEE B P., GUHA A K., (2007). Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics, *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, p146–152.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [25] CHOWDHURY A K., SARKAR A D., BANDYOPADHYAY A., (2009). Rice husk ash as a low cost adsorbent for the removal of methylene blue and congo red in aqueous phases, *Clean*, Vol 37, p581–591.
- [26] BOUAFIA S., (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application a la dépollution des rejets industriels, Thèse Université PARIS-EST, p75-101.
- [27] A.T. Peters and H.S. Freeman, Blackie Academic and professional, London (1996).
- [28] J.R. Bolton and S.R. Catter, in G.R. Helz, R.G. Zepp and D.G. Crosby, *Aquatic and surface photochemistry*, ed Lewis Publisher, (1994) 467-490.
- [29] E. Zawlotzki Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétique », thèse de doctorat, Université de Marne- la – vallée, (2004).
- [30] W.J. Jr.Weber,P.M.Mc Ginely, L.E.Katz, *Water Res.*25(1991) p 499-528.
- [31] R.Calve t, M. Terce, J.C.Avieu, *Ann.Agron*31(1980) p385-427.
- [32] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [33] B.K.Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, *Journal of Hazadous Materials* 161 (2009) 387-395.
- [34] N.Yahyaoui «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive.
- [35] SEDIRA, N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes (Doctoral dissertation, University of Souk Ahras), (2013).
- [36] E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364-366,374-375.
- [37] K. Philippe. Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, Thèse de doctorat(2011), pp 3-4.
- [38] A. Benarima, M. Kouadri .Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'oeufs. Mémoire de master académique (2017), p12.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [39] S. Lian-Ming, M. Francis. *Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur*, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 pp 3,4 8.
- [40] Lalezary, S., Pirbazari, M., and McGuire, M.J; *J. Am. Water Works Assoc.*, 78, (1986) 76.
- [41] Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D., *Water Res.* 33, (1999) 2469 2479.
- [42] Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y; *Water Res.*, 32, (1998) 2593.
- [43] M. Lemonnier, M. Viguiet, «Les textiles et leur entretien». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105.
- [44] M .A. SLASLI, 2002, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale*, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.
- [45] Juster N. J., *Color and Chemical Constitution*, California Association of Chemistry Teachers, *Journal of Chemical Education*, 39 (11) (1962), pp. 596-601.
- [46] J. Omlin, L. Chesaux, 2010, *Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines*, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [47] Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N.A; *Sep. Sci. Technol.*, 36, (2001) 91.
- [48] Yaacoubi A, Mazet M, Dusart O., *Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols*, *Water Research*, 1991,25, p. 929-937.
- [49] Warta C.L, Papadimas S.P, Sorial G.A, Suidan M.T, Speth T.F., *The effect of molecular oxygen on the activated carbon adsorption of natural organic matter in Ohio River Water*, *Water Research*, 1995, 29, p. 551-562. 115.
- [50] Karanfil T, Kilduff J.E., *Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Priority pollutants*, *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, p .3217-3224.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [51] Ramesh A, Lee D.J, Wong J.W., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *J. Colloid and Interface Science*, 2005, 291, p.588 -592.
- [52] Ho Y.S, Ng I.Y, McKay G., Kinetics of pollutant sorption by biosorbents, *Purif. Methods*, 2000, 29, p. 189-232.
- [53] Slejko F. L, Dekker M., Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application, first edition, M.Dekker, New York, 1985, p.37.
- [54] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [55] M. Styliidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Inter J. Photochemistry* 05 (2003) 59-67.
- [56] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [57] [17] FERHAT, Mourad. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de flocculants minéral et biologique. Thèse de doctorat. universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2012).
- [58] TRIFI, Ikhlass Marzouk. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, (2012).
- [59] AZIRI, Sabrina. Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants. Thèse de doctorat. Universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2012).
- [60] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon. 1994. 29: p. 949-953.
- [61] DIANA C.S.Azevedo, et al., Microporous activated carbon prepared from coconut shell using chemical activation with zinc chlorie. *Microporous and Mesoporous Materiels*, 23 March 2007. 100(1-3).
- [62] VALIX, M., W.H. Cheung, and G. Mckay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonizationand physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. August 2004. 56(5): p. 493-501.
- [63] Mukana.al, Préparation des charbons actifs à partir des sciures de Bagasse de canne sucre, des bois de Ntola et Lifaki impr.gn.es dans des solutions de soude caustique. *Rev. Cong.Sci.Nul*, 2000. 16(1): p. 84-92.

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [64] SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking
Research Bulletins of the college Experiments Forests. 2,2000. 41: p. 551-560.
- [65] Rodriguez, J., preparation and caractérisation of activated carbon from eucalyptus fraft lignin. Carbon, 1993. 31(1): p. 87-95.
- [66] Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation: an overview. Carbon, 1992. 30(7): p. 1111-1118.
- [67] Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon, Vol.36(3), 159-175. (1998).
- [68] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [69] T. Ferrera de Oliveira, **2011**, 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.
- [70] Stüber, F., Font, J., Fortuny, A., Bengoa, C., Eftaxias, A., & Fabregat, A. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. Topics in Catalysis, Vol.33 (1-4), 3-50.(2005).
- [71] Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in colloid and interface science, Vol.76, 271-294. (1998).
- [72] Yahiaoui Nouara, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite charbon actif », Mémoire de Magister de l'université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [73] J.-P. DEVALANCE ; Charbons actifs ; BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS, Vol. 89 - Avril 1995 P.
- [74] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrophotomètre>.
- [75] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of Daucus carota, Journal of saudi chemical Society (2011).

REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES

Résumé

L'objectif de notre travail est d'éliminer un polluant organique à partir des eaux par l'adsorption sur le charbon actif. Un charbon actif commercial et autre issu de noyaux de dattes sont utilisés. Le polluant choisit et la Méthyl Orange (MO) à cause de sa grande toxicité sur l'environnement.

L'adsorption de Méthyl Orange a été réalisée en fonction de l'influence de quelques paramètres comme le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la température et la concentration des ions de MO dans la solution initiale, on observe que la quantité adsorbée par unité de masse de charbon actif diminue quand la dose de l'adsorbant augmente.

Les résultats de la modélisation des cinétiques d'adsorption montre que le modèle de Temkin est le plus approprié avec $R^2 = 0,91$. Ce modèle suggère que l'adsorption correspondante est de type hétérogène.

Mots clés: Adsorption, charbon actif, Méthyl Orange, modélisation.

Abstract

The goal of our work is to eliminate an organic pollutant from water by adsorption on activated carbon. Commercial activated charcoal and other derived from date cores are used. The pollutant chooses Methyl Orange (MO) because of its high toxicity on the environment.

The adsorption of Methyl Orange was carried out as a function of the influence of a few parameters such as the contact time, the mass of the adsorbent, the temperature and the concentration of the MO ions in the initial solution. adsorbed per unit mass of activated carbon decreases as the dose of the adsorbent increases.

The results of the adsorption kinetics modeling show that the Temkin model is the most suitable with $R^2 = 0.91$. This model suggests that the corresponding adsorption is heterogeneous.

Keywords: Adsorption, activated charbon, Methyl Orange, modeling.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى دراسة و نمذجة عملية اشتراب الصبغة العضوية ميثيل البرتقالي ، من المحاليل المائية باستخدام مادة بيولوجية، تم اختيار الفحم المنشط بسبب قدرته العالية على اشتراب الأنواع العضوية. و قد تم استخدام كل من الفحم المنشط التجاري وكذا الفحم المستخلص من نواة حبات التمر.

تم تنفيذ الامتصاص وفقا لتأثير بعض الإعدادات مثل وقت التماس ، وزن الممتص ، ودرجة الحرارة وتركيز أيونات المحلول الأولي.

لقد تمت دراسة و مناقشة تأثير العوامل التجريبية على اشتراب الميثيل البرتقالي بواسطة الفحم المنشط , و قد لوحظ أن كمية الامتصاص في كل وحدة كتلة من الكربون المنشط يتناقص تدريجيا مع زيادة جرة الممتص.

دراسة و نمذجة حركية اشتراب الميثيل البرتقالي بواسطة الفحم المنشط ساعدتنا على استخراج عدة نتائج حول آليات تسيير حركية و توازن الاشتراب, و قد أظهرت النتائج أن انسب نموذج هم كل من نموذجي تامكين ($R^2=0.91$) و كذا أن هذا الامتصاص هو من النوع الغير متجانس.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، الفحم المنشط ، الميثيل البرتقالي ، النماذج