



Université ABBES LAGHROUR Khenchela
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Industriel
جامعة عباس لغرور خنشلة
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم الهندسة الصناعية



N° Série :.....

Mémoire de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Sciences et génie de l'environnement

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Réalisé par :

KHELLAF HASSAN

THEME

**Elimination de colorant de Rouge
Congo des eaux par charbon actif
issu de noyaux de dattes.**

Soutenu le 21/06/ 2018 devant la commission d'examen composée de :

Mr. BEICHA A

PROF à l'Université de Khenchela

Président

Mme. TOUATI A

M.C.A à l'Université de Khenchela

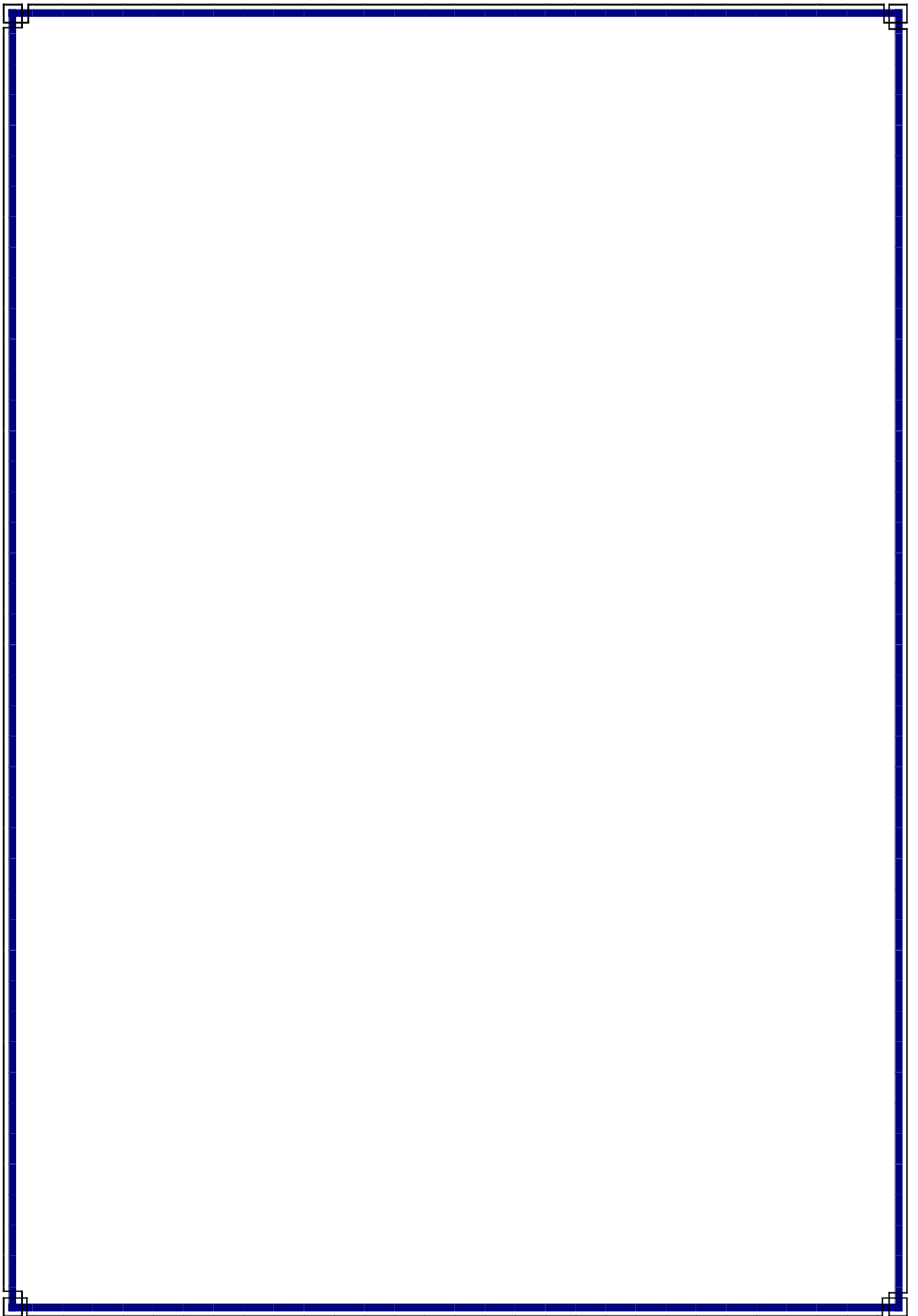
Encadreur

Mme. KIHAL .R

M.A.A à l'Université de Khenchela

Examineur

Promotion 2017/2018





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents qui tiennent une place immense dans mon cœur.

Tout ce que j'ai accompli dans ma vie, c'est grâce à vous, à votre soutien,

Votre amour et vos sacrifices. Merci infiniment...

A mes sœur Douaa, Roumaïsa et mon frère Walaa_eddin.

A mes grands-mères et mon grand-père.

A ma belle-famille (oncles, tantes, cousines) surtout ma tante Barko.

A mes amis et mes collègues (Faisel, Bokhari, Ismaïl, Salim, Imad, Nadhir, Karim, alla-Eddine, Samir, oussema, selma, aïcha , hala , amer , sara, zino , dhiya , Illyés Ahlem, Nour-elhouda, Nada ...).

Enfin je remercie mon amour Noura pour son soutien tout au long de l'étude et mes encouragements, je t'aime

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Allah de m'avoir donné la santé et le courage pour terminer ce travail.

Ce mémoire est le résultat de recherche effectuée au Laboratoire des capteurs (LCIP) du département de génie industriel, de l'Université de Abbes Laghrour Khenchela

Plusieurs personnes ont participé à ce thème de recherche et méritent d'être remerciés.

*En premier lieu, je tiens à exprimer ma gratitude en vers **Mlle TOUATI A**, qui en agissant à titre de directeur de mémoire d'avoir fortement enrichi ma formation ; vos conseils, vos suggestions et commentaires qui m'ont été très utiles.*

*Je tiens remercier **Pr Benounis M**, pour ses conseils et encouragements durant toute la durée de ce mémoire*

Je remercie également tous les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail :

- **Pr Beicha .A***
- **Dr Kihal .R***

Merci à tout les enseignant de département de génie de procédés

Merci à tous

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	XII
<i>Chapitre 01</i>	<i>1</i>
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF ET LES COLORANTS ORGANIQUES.....	1
1.1. Généralité sur l'adsorption par charbon actif.....	1
1.1.1. Introduction	1
1.1.2. Définition d'adsorption	1
1.1.3. Types d'adsorption.....	2
1.1.4. Adsorbants.....	3
1.1.5. Description de mécanisme d'adsorption.....	10
1.1.6. Paramètres influençant l'adsorption.....	11
1.1.7. Capacité d'adsorption.....	12
1.1.8. Isothermes d'adsorption	12
1.1.9. Modèles des isothermes d'adsorption.....	13
1.2. Généralité sur les colorants.....	15
1.2.1. Introduction	15
1.2.2. Nature des colorants.....	16
1.2.3. Classification des colorants.....	18
1.2.4. Toxicité des colorants	23
1.3. Conclusion.....	24
<i>Chapitre 02</i>	<i>26</i>
MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE ET DE PREPARATION	26
2.1. Introduction	26
2.2. Adsorbants.....	26
2.2.1. Charbon actif commercial.....	26
2.2.2. Charbon actif préparé à partir de noyaux de datte	26
2.3. Rouge Congo	27
2.3.1. Propriétés Physico -Chimiques du Rouge Congo.....	27
2.4. Méthodes et matériels.....	28
2.4.1. Appareillage	28
2.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible	28
2.4.3. Réactifs.....	28

2.5. Méthodes Expérimentales.....	28
2.5.1. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)	28
2.5.2. Préparation des solutions mères	29
2.5.3. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages.....	30
2.5.4. Cinétique de l'adsorption	31
2.5.5. Etude des paramètres influçant l'adsorption	31
2.5.6. Isotherme de l'adsorption.....	31
 <i>Chapitre 03</i>	 33
 ELIMINATION DU ROUGE CONGO PAR CHARBON ACTIF COMMERCIAL ET PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTE	 33
3.1. Etude d'adsorption.....	33
3.1.1. Cinétique d'adsorption du RC par charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP).....	33
3.1.2. Copmaraison entre la quantité adsorbée par le charbon actif commercial(CAC) et préparé(CAP(A7)), à (pH=6, masse de charbon actif=5mg, taux d'agitation=100tr/min, $\lambda=500$, V=25ml).....	37
3.1.3. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du RC par les CAC et CAP.....	38
 CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	 56

Liste des figures

Figure N°	Nom de figure	Page
Figure 1-1 :	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	1
Figure 1-2 :	Schéma de l'adsorption physique [3].....	2
Figure 1-3 :	Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif [10].....	6
Figure 1-4:	charbon actif en extrude [4].....	8
Figure 1-5:	Charbon actif en poudre [4].	8
Figure 1-6:	Charbon actif en grain [4].	9
Figure 1-7:	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	10
Figure 1-8:	Différents types d'isothermes d'adsorption [16].	13
Figure 1-9 :	structure moléculaire d'un colorant azoïque.....	19
Figure 1-10 :	Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.	19
Figure 1-11 :	Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.	20
Figure 1-12 :	Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	20
Figure 1-13 :	Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.	20
Figure 1-14 :	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.....	21
Figure 1-15 :	Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.....	21
Figure 2-1 :	Organigramme de la préparation de charbon actif.....	29
Figure 2-2:	Spectre d'adsorption de Rouge Congo (10 mg/l) en solution aqueuse.....	30
Figure 3-1 :	Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant Rouge Congo (λ_{max}) à pH=6.....	33
Figure 3-2 :	Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Rouge Congo ($C_0=10\text{mg/l}$, $T=15^\circ\text{C}$ et.....	34
Figure 3-3 :	Courbe d'étalonnage pour (pH=6) à ($C_0=10\text{mg/l}$, $\lambda=500$).....	35
Figure 3-4 :	Courbe d'étalonnage pour (pH= 3) à ($C_0=10\text{mg/l}$, $\lambda=500$).....	35
Figure 3-5 :	Courbe d'étalonnage pour (pH= 12) à ($C_0=10\text{mg/l}$, $\lambda=500$).....	36
Figure 3-6:	Influence du pH sur l'adsorption du Rouge Congo ($C_0=10\text{mg/l}$, $T=18^\circ\text{C}$ et $v=100$ tours/min)....	36
Figure 3-7 :	Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur les charbons actifs.(CAC,CAP (A7)) à ($C_0=10\text{mg/l}$, $T=18^\circ\text{C}$ et $v=100$ tours/min).	37
Figure 3-8 :	Isotherme expérimentale d'adsorption à pH=6 et à 18°C du Rouge Congo sur le CAC.....	38
Figure 3-9 :	Isotherme de Freundlich d'adsorption du Rouge Congo sur le CAC.....	39
Figure 3-10 :	Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Congo sur le CAC à 18°C ..	40
Figure 3-11 :	Isotherme de Langmuir d'adsorption du Rouge Congo sur le charbon actif commercial.....	41
Figure 3-12 :	Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 1 de l'équation de Langmuir	41

Figure 3-13 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 2 de l'équation de Langmuir.....	42
Figure 3-14 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 3 de l'équation de Langmuir.....	43
Figure 3-15 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 4 de l'équation de Langmuir.....	44
Figure 3-16 : Modélisation des isothermes d'adsorption par la forme 5 de l'équation de Langmuir.....	44
Figure 3-17 : Isotherme de Temkin d'adsorption pour du Rouge Congo sur le charbon actif commercial.....	45
Figure 3-18 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAC à température 18°C.....	46
Figure 3-19 : Isotherme expérimentale d'adsorption à pH=6 et à 18°C du Rouge Congo sur le CAP(A7).....	48
Figure 3-20 : Isotherme de Freundlich d'adsorption pour Rouge Congo sur le CAP(A7).....	48
Figure 3-21 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.....	49
Figure 3-22 : Isotherme de Langmuir d'adsorption pour Rouge Congo sur le charbon actif préparée(A7).....	49
Figure 3-23 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.....	50
Figure 3-24 : Isotherme de Temkin d'adsorption pour Rouge Congo sur le charbon actif préparée(A7).....	50
Figure 3-25 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.....	51
Figure 3-26 : Isotherme d'adsorption du Rouge Congo à 18°C selon les différents modèles appliqués par (a) : Charbon actif commercial(CAC) , (b) : Charbon actif préparé (CAP).....	53

Liste des tableaux

Tableau N°	Nom de tableau	Page
Tableau 1-1	Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5].....	3
Tableau 1-2	Caractérisation des principaux adsorbants.....	4
Tableau 1-3	Principaux groupements chromophores et auxochromes [9].....	18
Tableau 2-1	Cractéristiques de charbon actif commercial.....	26
Tableau 2-2	Cractéristiques de charbon actif préparé apartir noyaux de datte.....	26
Tableau 2-3	Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo[29].....	27
Tableau 3-1	Constantes des isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du Rouge Congo sur CAC et CAP(A7).....	53

Symbole	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	mg / g
K_L	Rapport des constantes de vitesses d'adsorption et désorption	[Sans unité]
K_T	Constante d'équilibre de TEMKIN	L/mg
q	Capacité d'adsorption du l'adsorbant	mg /g
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
λ	Longueur d'onde	nm

Listes des abréviations

g	Gramme
l	Litre
m	Mètre
cm	Centimètre
nm	Nanomètre
mg	Milligramme
min	Minute
mmol	Millimole
pH	Potentiel d'Hydrogène
t _r /min	Tour par minute
CAC	Charbon actif commercial
CAP	Charbon actif préparé
t	Temps
v	Vitesse d'agitation
UV	Ultra Violet

INTRODUCTION GENERALE

Les effluents aqueux chargés en colorants provenant des diverses industries sont des sources importantes de pollution continue de l'eau. L'industrie des colorants produit aujourd'hui des quantités énormes de matières colorantes et les colorants azoïques (-N=N-) constituent la famille la plus importante, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matière colorantes, se caractérisent par une persistance à la biodégradation naturelle, mène à leurs accumulations dans l'eau entraînant ainsi des effets néfastes vis-à-vis la vie aquatique et la santé humaine [1].

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour l'assainissement des eaux usées dont la majorité sont basées sur des procédés de séparation physiques utilisant des matériaux adsorbants (charbon actif, argiles) ou bien des procédés chimiques (oxydation avancée), etc.

L'adsorption est la méthode de choix la plus employée pour l'élimination des colorants. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption de ces espèces organiques.

Notre travail a pour objectif d'étudier et de modéliser de la sorption d'un colorant organique, le Rouge Congo (RC), à partir de solutions aqueuses par un biomatériau. Un charbon actif commercial et autre issu de noyaux de dattes sont utilisés comme des adsorbants.

L'élimination de colorant de Rouge Congo par charbon actif par procédés d'adsorption a été réalisée au sein du Laboratoire des Capteurs, Instrumentations et Procédés (LCIP) de l'Université de Khenchela.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres

Le premier chapitre subdivisé en deux parties; la première présente une étude générale sur les colorants et ses effets sur l'environnement et la santé humaine, la deuxième basée 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, la cinétique de l'adsorption du RC sur charbon actif commercial et préparé, l'isotherme d'adsorption, la modélisation et les résultats du travail effectué sont présentés dans le troisième chapitre.

Nous finirons ce manuscrit par une conclusion générale reprenant les démarches et les résultats importants.

Chapitre 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR ***L'ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF ET LES*** ***COLORANTS ORGANIQUES***

Chapitre 01

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L' ADSORPTION PAR CHARBON ACTIF ET LES COLORANTS ORGANIQUES

1.1. Généralité sur l'adsorption par charbon actif

1.1.1. Introduction

Pendant longtemps, les adsorbants d'intérêt industriel tels que les charbons actifs, grâce à leur grande surface spécifique, ont contribué au développement des applications faisant appel au phénomène de l'adsorption par lequel les polluants se fixent sur la surface de l'adsorbant. L'adsorption des colorants organiques sur la phase solide est le processus physique le plus important affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela que son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. Le charbon actif grâce à sa surface spécifique plus importante est un moyen très efficace en ce qui concerne le traitement des eaux colorées.

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

1.1.2. Définition d'adsorption

L'adsorption peut être définie comme 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.

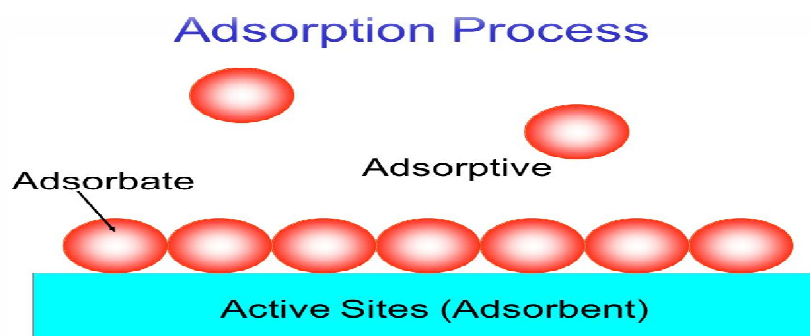


Figure 1-1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbat que nous l'appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant selon la **Figure 1.1 [2]**.

1.1.3. Types d'adsorption

Selon d'adsorption les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique et l'adsorption chimique.

1.1.3.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou adsorption **VAN DER WAALS** est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbé.

Ce phénomène contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur un temps très long pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ses structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbant

L'adsorption physique n'est pas un phénomène spécifique dans ce cas, l'adsorbant retient en général toutes les espèces en quantités plus au moins grandes. Ces quantités étant proportionnelles la surface réelle de l'adsorbant.

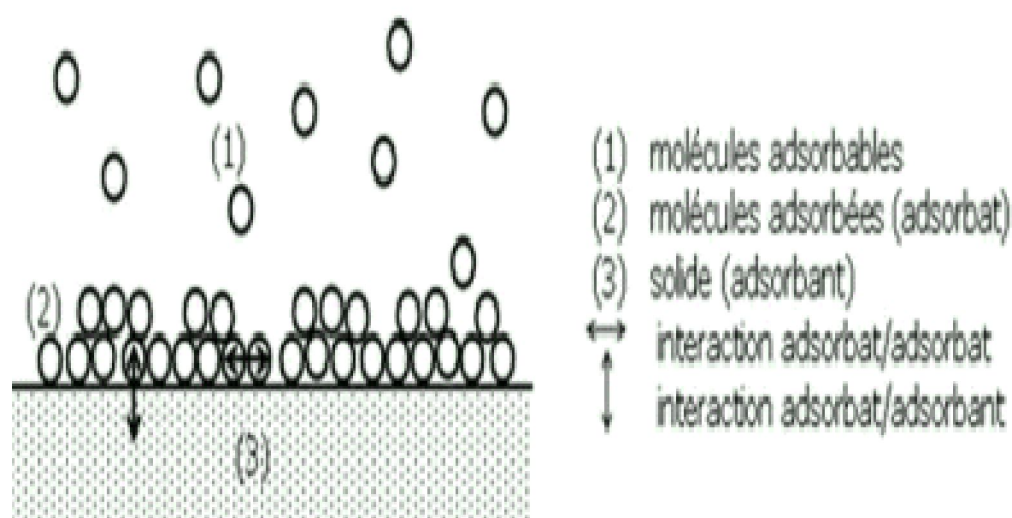


Figure 1-2 : Schéma de l'adsorption physique [3].

1.1.3.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimie-sorption ou encore adsorption activée résulte d'une interaction chimique qui se traduit par transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [4].

Le **tableau 1.1** présente la différence entre les deux types d'adsorption.

Tableau 1-1 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5].

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'adsorbat
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

1.1.4. Adsorbants

1.1.4.1. Caractéristiques et propriétés d'un adsorbant

L'adsorption est un phénomène de surface d'ou l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique [6].

- **Porosité**

La classification d'U.I.C.P.A. définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant **50 nm** appelés **macropores** ;
- Les pores de largeur comprise entre **2 et 50 nm** appelés **mesopores** ;
- Les pores de largeur inférieure à **2 nm** appelés **micropores** (ou **nanopores**).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores, est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

- Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [4].

Les principaux types d'adsorbants sont récapitulés dans le **Tableau 1.2** [6]

Tableau 1-2 : Caractérisation des principaux adsorbants.

Adsorbants	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 – 2000	1 – 4	0.4 - 0.8
Zéolithe	500 – 800	0.3 - 0.8	0.3 - 0.4
Gel de silice	600 – 800	2 – 5	0.4 0.5
Alumine activée	200 – 400	1 – 6	0.3 - 0.6

1.1.4.2. Charbon actif

a. Procédés 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 [7].

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 : la carbonisation et l'activation [8] :

- **Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

- **Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes

formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation [9].

b. Structure interne du charbon actif

La structure interne du composé active est constituée d'un assemblage aléatoire de Cristallites poly aromatiques, appelés Unités Structurales de Base (**USB**), composés de d'empilement de graphenes (**Figure 1.3a**). Comme l'ordre dans lequel les graphenes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (**Figure 1.3b**), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [10].

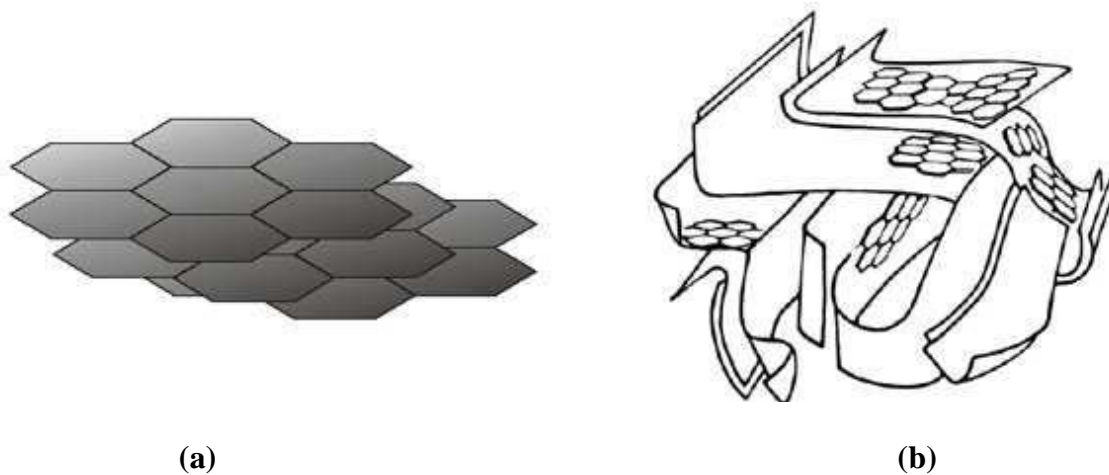


Figure 1-3 : Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif [10]

c. 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 [11]. 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 [12]. 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.

d. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

- **Charbon actif extrude**

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 [4].



Figure 1-4: charbon actif en extrude [4].

- **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 [4].



Figure 1-5: Charbon actif en poudre [4].

- **Charbon actif en grain**

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 [4].



Figure 1-6: Charbon actif en grain [4].

e. Utilisation des charbons actifs

- **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[13] .

1.1.5. Description de mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **Figure 1.7** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

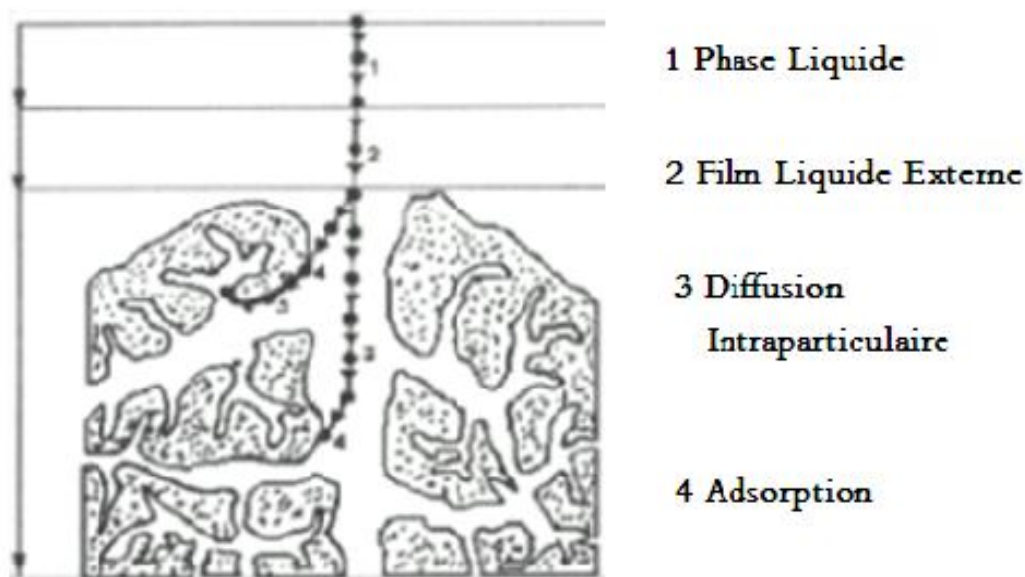


Figure 1-7: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorption de phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert de soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérées comme immobile [13].

1.1.6. Paramètres influençant l'adsorption

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

- **pH**

Le pH est le paramètre le plus important dans le processus de bio sorption, il affecte la chimie de la solution de l'adsorbat (métaux : forme chimique du métal ainsi que sa solubilité) et l'activité des groupes fonctionnels dans l'adsorbant (fibres) ainsi que la concurrence entre les molécules (phénol, bleu de méthylène), les anions, les cations,(ions métalliques).

- **Température**

La température semble ne pas influencer les exécutions d'adsorption dans la gamme (**293-303 K**). Les fortes températures peuvent provoquer une désorption due à un changement de la structure de biosorbant, la structure du matériau commence à changer qu'à **353K** et plus un effet négatif de la température et observé avec perte de la forme granulaire et coagulation d'adsorbant.

- **Concentration du matériau en solution**

Les grandes teneurs restent en pratique les plus intéressantes du fait qu'elles aboutissent à une baisse significative de la concentration résiduelle des effluents et des disponibilités croissantes de sites réactionnels facilitant le phénomène d'adsorption. Cependant, le choix de la teneur limite optimale peut tenir compte dans certains cas des conditions opératoires. Dans plusieurs études, il a été montré que l'augmentation supplémentaire de la masse de l'adsorbant à partir d'un certain seuil n'induit pas à une élévation du taux d'élimination du polluant industriel.

Les interactions électrostatiques entre les grains de l'adsorbant peuvent être aussi un facteur significatif dans l'influence du matériau sur l'adsorption.

- **Temps de contact**

Le temps de contact à l'équilibre montre qu'il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution [6].

1.1.7. 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 ...) [15].

$$q = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m} \quad 1.1.1$$

Avec:

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

C₀: Concentration initiale du l'adsorbat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$;

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

V : Volume de la solution (litre) ;

m : Masse du l'adsorbant (g).

1.1.8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les Isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (**Figure 1.8**). On distingue 5 types d'isotherme [16].

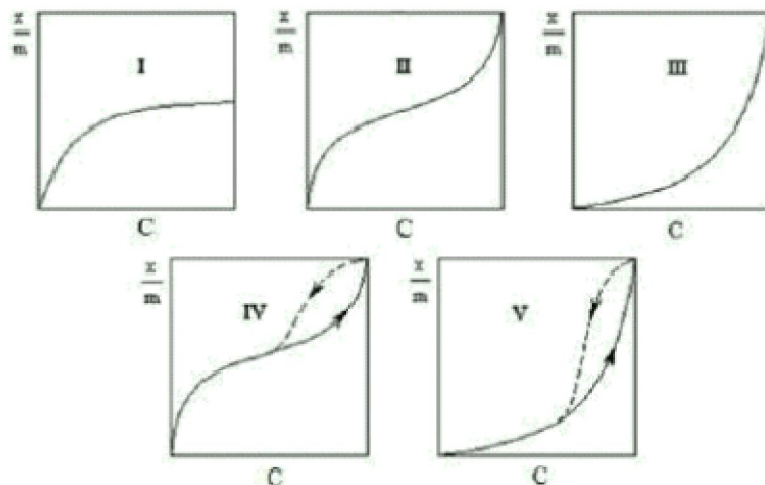


Figure 1-8: Différents types d'isothermes d'adsorption [16].

Les isothermes de type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.

Les isothermes de **type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.

Une isotherme de **type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Une isotherme de **type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible [15].

1.1.9. Modèles des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume [15].

1.1.9.1. Modèle de Langmuir

À l'équilibre, on retrouve une équation, telle

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad 1.1.2$$

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 (I-2) en C_e/q_e en fonction de C_e permettent de déterminer q_m et K_L [17].

1.1.9.2. 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 :

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{Ou} \quad \log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad 1.1.3$$

Avec

q_e : La quantité de substance adsorbée a l'équilibre (mg/g⁻¹)

C_e : concentration de la substance en solution à l'équilibre (mg .L⁻¹),

K_f et $1/n$ sont des constantes de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption respectivement [15].

1.1.9.3. 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 [16] :

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad 1.1.4$$

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}).

1.2. Généralité sur les colorants

1.2.1. Introduction

Les colorants sont apparus, il y a plus de 4000 ans, afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Jusqu'à 1850, les colorants sont obtenus à partir d'éléments naturels tels que les extraits de plantes, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines ou d'animaux [18].

Un colorant est une substance colorée, naturelle ou synthétique, qui interagit avec le milieu dans le quel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Les colorants sont utilisés pour donner une coloration durable à une matière, ou pour colorer certains aliments. Ils possèdent deux propriétés spécifiques : la couleur et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression.

Les colorants sont largement utilisés dans plusieurs domaines industriels : on les utilise pour colorer les peintures, les plastiques, le textile [19] le papier [20] le cuir [21] les semences, le ciment, les enduits, le bois, etc.. On les utilise également dans l'industrie alimentaire [22]. De plus, ils peuvent être utilisés dans le domaine de la recherche [23], afin de faire apparaître par microscopie des petites structures transparentes.

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques[24].

1.2.2. Nature des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques :

1.2.2.1. Colorants *naturels*

Dés 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dés lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines.

Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage ; parmi l'ensemble de ces colorants naturels, on distingue deux catégories : les colorants à mordant et les colorants de cuve[19].

▪ **Colorants à mordant**

Ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome.

Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie.

▪ **Colorants de cuve**

Ces colorants sont insolubles dans l'eau, il faut tout d'abord les dissoudre en réalisant une réduction du colorant dans une solution alcaline : la cuve. L'indigo et la pourpre sont des colorants de cuve.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants naturels a beaucoup diminué, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux. Ils restent en revanche, très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques.

On distingue les colorants naturels suivants :

- Les caroténoïdes : ce sont des pigments naturels (E160) de teinte jaune ou rouge [25].

- Les indigoïdes : actuellement, ils sont essentiellement synthétisés (l'indigo, le pourpre antique). Ils ont pour structure de base l'indole.
- Les mélanines : ce sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine.
- Les tétrapyrroliques : ils forment souvent des complexes métalliques, ils remplissent des fonctions physiologiques importantes chez les animaux, les plantes et les micro-organismes. Les plus importants sont la bilirubine, la chlorophylle et l'hémoglobine[24].

▪ **Colorants synthétiques**

Depuis la découverte des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques aujourd'hui compte plus de 10.000 colorants. Il a été donc nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant commercialement disponible est classé selon son nom. Ses caractéristiques essentielles telles que formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur et à différents agents chimiques y sont décrites ainsi que ses principaux domaines d'utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. Les chromophores sont des groupes non saturés présentant des électrons et ou des doublets libres d'électrons, situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. Les molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes dits auxochromes qui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'auxochrome. De manière générale, un colorant est un assemblage de groupes chromophores, de groupes auxochromes et de noyaux aromatiques (cycles benzéniques, anthracène). Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué. La molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9].

Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité de couleur décroissante dans le tableau suivant :

Tableau 1-3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [9].

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

1.2.3. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [26].

1.2.3.1. Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

- **Colorants azoïques**

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.

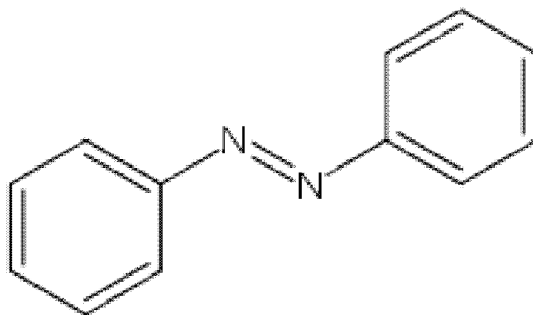


Figure 1-9 : structure moléculaire d'un colorant azoïque.

- **Colorants anthraquinoniques**

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines

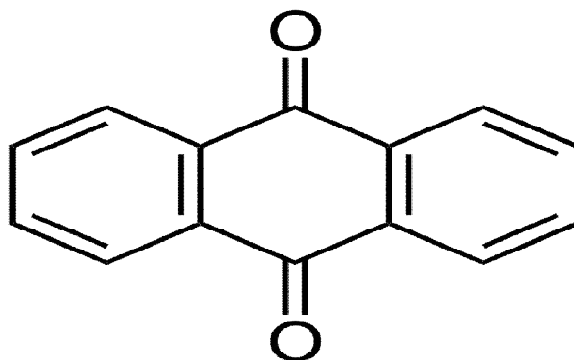


Figure 1-10 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

- **Colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

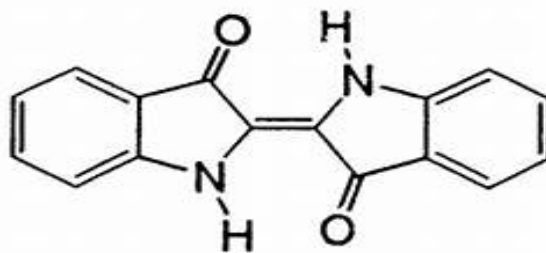


Figure 1-11 : Structure moléculaire d'un colorant indigoïde.

▪ Colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

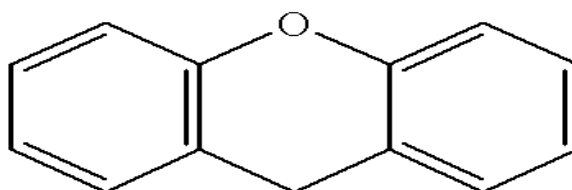


Figure 1-12 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

▪ Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

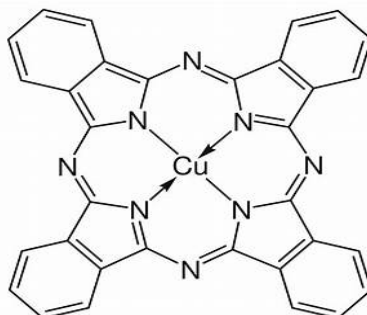


Figure 1-13 : Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

▪ Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

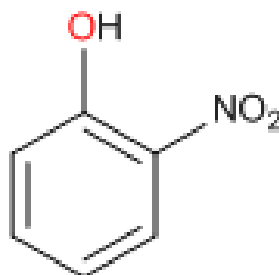


Figure 1-14 : Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé.

▪ Colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes[23].

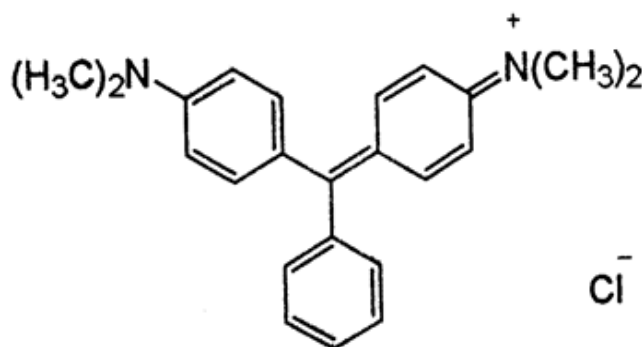


Figure 1-15 : Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.

1.2.3.2. 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[28].

- **Colorants basiques ou cationiques**

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes[29].

- **Colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles[30].

- **Colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés mordants. Un mordant est donc un produit chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée avant teinture la fibre à teindre. Durant le processus de teinture il se forme le complexe insoluble au sein des pores de la fibre ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre[31].

▪ 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[32].

1.2.4. Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie [34] .

Beaucoup d'études [35 ,36] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [37].

Parmi les colorants industriels, J'étais intéressé particulièrement à la toxicité de colorant azoïque, lequel sont caractérisés par la présence de groupe azo ($-N=N-$). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [38] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

1.2.4.1. 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 [39].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [40-41-42].

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 [39]. 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 amines [41].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [39] L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

1.3. Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption pourrait être identifiée comme étant essentiellement une réaction de surface et une distinction entre la décomposition et le diagnostic chimique. J'ai également introduit différents types d'adsorption isotherme et exposé les modèles les plus couramment utilisés pour illustrer ces isothermes. Et je choisis le charbon actif comme adsorbant.

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. Les types des colorants organiques, leur nature, leur classification, leur toxicités et leur structure moléculaire organiques ont été aussi étudiés dans ce chapitre.

Chapitre 02

***MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE ET
DE PREPARATION***

Chapitre 02

MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE ET DE PREPARATION

2.1. Introduction

Les propriétés des produits et des adsorbants (Rougr Congo, Charbon actif commercial , et Charbon actif préparée) ont été présentés dans ce chapitre. Les techniques d'analyse et les méthodes d'élimination de colorant de rouge congo par adsorption en utilisant deux charbon actif commercial (CAC) et préparé (CAP) ont été aussi discutées .

2.2. Adsorbants

2.2.1. Charbon actif commercial

Tableau 2-1 : 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

2.2.2. Charbon actif préparé à partir de noyaux de datte

Tableau 2-2 : Caractéristiques de charbon actif préparé à partir noyaux de datte.

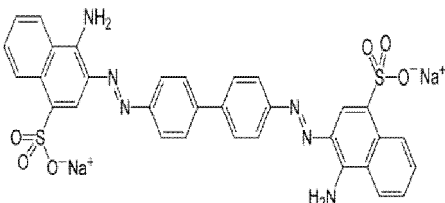
Granulométrie (mm)	0,425-0,5
Conditions de pyrolyse	700°C, 2h, 250ml/min(N₂), 5°C/min
Conditions d'activation	900°C, 2h, 250ml/min(CO₂), 5°C/min
Nomination	A7

2.3. Rouge Congo

2.3.1. Propriétés Physico -Chimiques du Rouge Congo

Le colorant de Rouge Congo été synthétisé en 1883 par Paul Bottiger qui travaillait alors pour la société Friedrich Bayer à Elberfeld, en Allemagne. En raison d'un changement de couleur du bleu au rouge à pH 3,0 - 5,2. Le **tableau 2.3** résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ce colorant.

Tableau 2-3 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo[29].

Famille	Azoïque
Formule Brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation Chimique	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-Sulfonique
Masse molaire (g/L)	696,665
Solubilité dans l'eau (g/L)	25 à 20 °C
λ_{max} (nm)	500
PKa	4,0
Zone de virage en fonction du Ph	3,0 - 5,2 (du bleu-au rouge)
Provenance & Pureté	Merck (99,7%)
Color index	22120
Structure	

2.4. Méthodes et matériels

2.4.1. Appareillage

- Agitateurs magnétiques **SCIOLOGEX MS7-H550-PRO** ;
- pH-mètre **InoLab_7110** ;
- Balance analytique ;
- Spectrophotomètre **Visible UNICO S1100RS** ;
- Etuve **mommert_UN30** ;
- Thermomètre .

2.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative qui permet de mesurer la concentration d'une solution selon le principe d'absorption de la lumière par les molécules ou les ions d'un échantillon à chaque longueur d'onde des bandes ultraviolettes et visibles du spectre électromagnétique. Cette absorption provoque une transition électronique d'un niveau d'énergie.

2.4.3. Réactifs

- Rouge Congo Dye content $\geq 35\%$ ($C_{32}.H_{22}.N_6.Na_2.O_6.S_2$) ;
- Hydroxyde de sodium (**Na-OH**) ;
- L'acide Chlorhydrique(**HCL**) ;
- Eaux distillée ;
- Charbon actif commercial ;
- Charbon actif préparé (**A7**) ;

2.5. Méthodes Expérimentales

2.5.1. Préparation de l'adsorbant (charbon actif)

Mon travail a été effectué sur deux types de charbon : le charbon actif commercial(**CAC**) et le charbon actif préparé d'origine naturelle (**CAP**).

La préparation du (charbon actif) est schématisée dans l'organigramme présenté dans la **figure** ci-dessous.

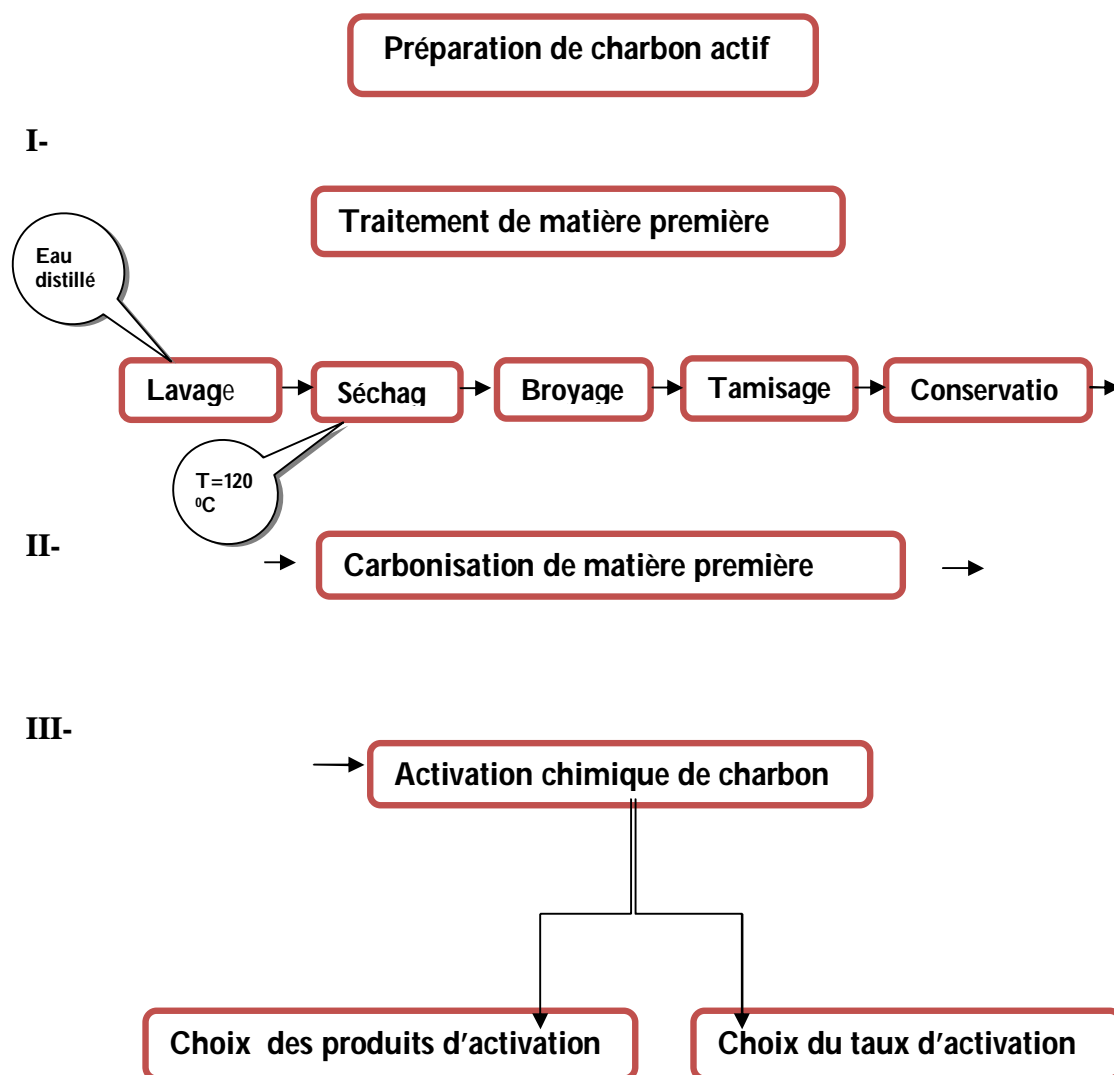


Figure 2-1 : Organigramme de la préparation de charbon actif.

2.5.2. Préparation des solutions mères

Pour préparer la solution-mère, j'ai pris 10mg du Rouge Congo et dilué avec l'eau distillée jusqu'à 1 litre dans une fiole jaugée. A l'aide d'un agitateur magnétique avec vitesse d'agitation, ($v=400 \text{ tr/min}$) a permis d'obtenir une solution homogène.

La mesure de pH des solution de Rouge Congo donnée une valeur 6 pour la solution.

2.5.3. Préparation des solutions diluées et courbes d'étalonnages

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

$$C_1V_1=C_2V_2$$

2.1

Tel que :

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

V_1 : Volume de la solution mère à prélever;

C_2 : Concentration de la solution fille;

V_2 : Volume de la solution mère fille.

Les solutions préparées sont analysées par spectrophotomètre Ultra-violet (UV) avec $\lambda_{\max}=500\text{nm}$. Après on trace la courbe d'étalonnage $q=f(C_e)$.

2.5.3.1. Longueur d'onde

La figure 2.2 représente le spectre d'adsorption du Rouge Congo 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 $\lambda_{\max}=500\text{ nm}$ pour une maximale absorption.

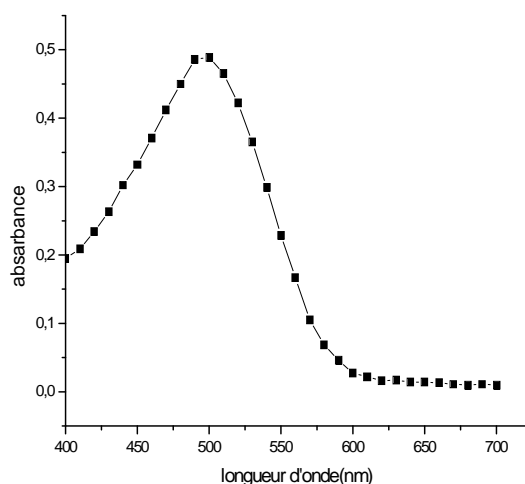


Figure 2-2: Spectre d'adsorption de Rouge Congo (10 mg/l) en solution aqueuse.

2.5.4. Cinétique de l'adsorption

La cinétique d'adsorption a été réalisée avec un volume de 25 ml d'une solution de Rouge Congo de concentration initiale de 10mg/, la masse de charbon actif ajoutée est de 5 mg .les solutions préparée sont munis d'un agitateur magnétique à une vitesse d'agitation bien déterminée 100 tr/min avec une température de 18°C.

Plusieurs essais ont été réalisés au niveau de laboratoire afin de déterminer le temps de contact. Apres filtration au moyen d'un papier filtre, les solutions sont analysés immédiatement par un spectrophotomètre UV/visible à λ_{\max} déterminé précédemment.

2.5.5. Etude des paramètres influçant l'adsorption

Dans cette partie l'effet de plusieurs paramètres sur la quantité adsorbée du RC ont été étudiés .La masse de charbon actif variée entre 5 et 9mg. Le pH de la solution varié entr 3 et 12. Le volume utilisé au cours de chaque expérience est de 25ml. La vitesse d'agitation est de 100 tr/min avec une température de 18°C.

2.5.6. Isotherme de l'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés sous agitation continu, l'élimination du Rouge Congo par le Charbon actif commercial et préparé (A7) sont effectuées avec un volume de 25ml. les concentration des solutions sont variées de : (1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ;6 ;7 ;8 ;9 mg/L)à pH=6 la masse de l'adsorbant est de 5mg. Les solutions sont agitées pendant un temps d'équilibre de 70 minutes à, une température constante de 18°C. les solution sont filtrées et les filtrats sont analysées par UV visible au longueur d'ondes maximale $\lambda_{\max}=500\text{nm}$.

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

Pour la modélisation des isothermes trois modelés ont été utilisés :Langmuir ,Freundlich et Temkin.

Chapitre 03

***ELIMINATION DE ROUGE CONGO PAR
CHARBON ACTIFS COMMERCIALE ET
PREPARE A PARTIR NOYAUX DE DATTE***

Chapitre 03

ELIMINATION DU ROUGE CONGO PAR CHARBON ACTIF COMMERCIAL ET PREPARE A PARTIR DES NOYAUX DE DATTE

3.1. Etude d'adsorption

3.1.1. Cinétique d'adsorption du RC par charbon actif commercial (CAC) et praparé (CAP)

3.1.1.1. Effet de la masse de l'adsorbant sur la quantité adsorbée à ($C_0=10$ mg/l, vitesse d'agitation=100 tr/min, $\lambda_{\max}=500$)

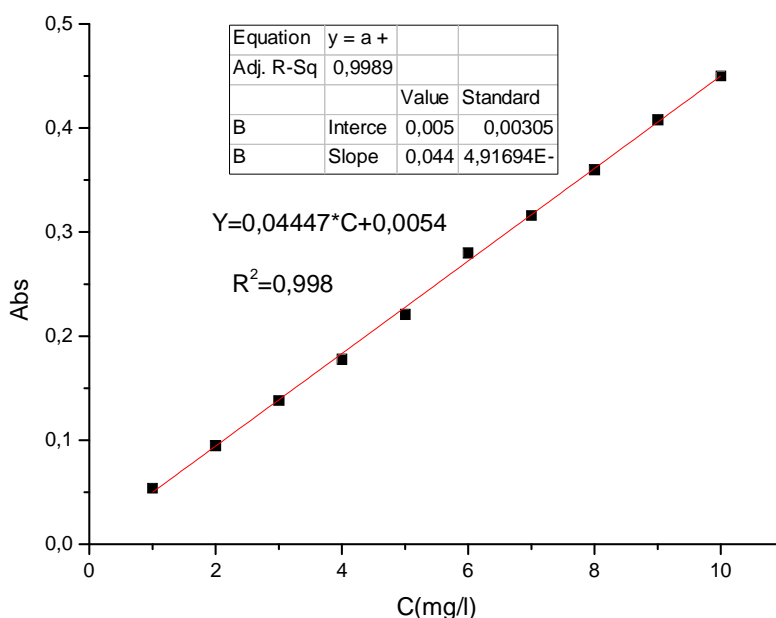


Figure 3-1 : Courbe d'étalonnage obtenue par spectrométrie UV- visible pour le colorant Rouge Congo (λ_{\max}) à pH=6

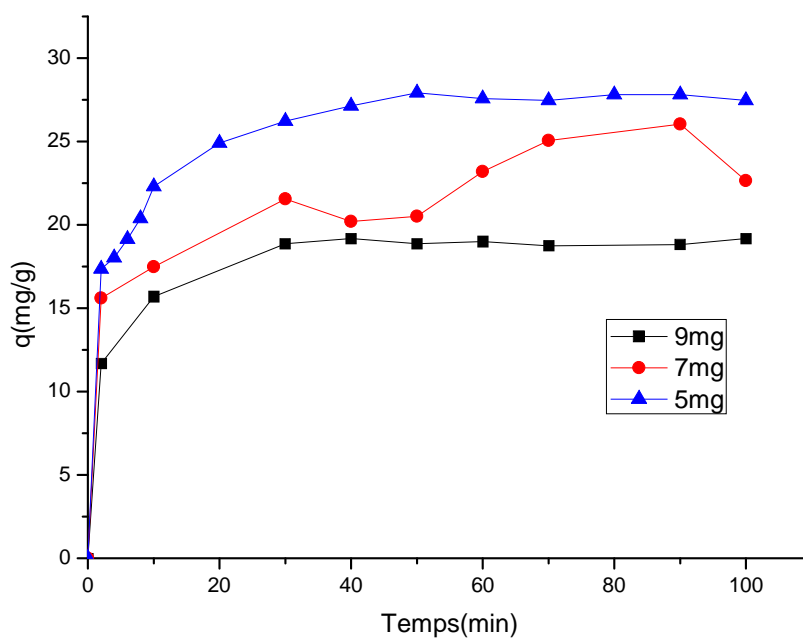


Figure 3-2 : Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du Rouge Congo ($C_0=10\text{mg/l}$, $T=15^\circ\text{C}$ et $v=100$ tours/min).

La **figure 3.2** représente l'évolution de la quantité adsorbée du Rouge Congo à l'équilibre en fonction de la masse de l'adsorbant, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec la diminution de la masse d'adsorbant. Nous constatons que pour des doses entre 5mg et 9mg la quantité adsorbée à l'équilibre diminue de 26,23 mg/g à 18,87 mg/g, elle est donc maximale lorsque la masse est faible.

3.1.1.2. Effet de pH de la solution sur la quantité adsorbée par charbon actif à (C₀=10mg/l, masse de charbon actif =5mg, Volume=25ml, vitesse d'agitation=100 tr/min, λ_{max}=500 nm)

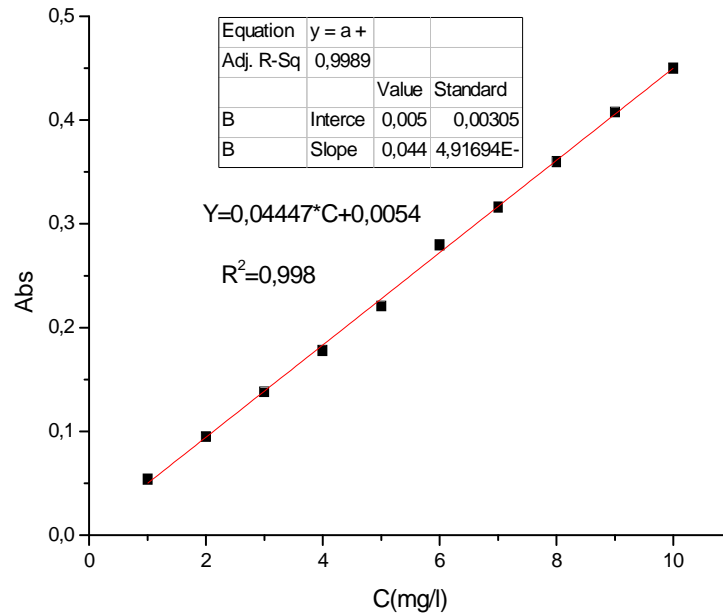


Figure 3-3 : Courbe d'étalonnage pour (pH=6) à (C₀=10mg/l, λ=500).

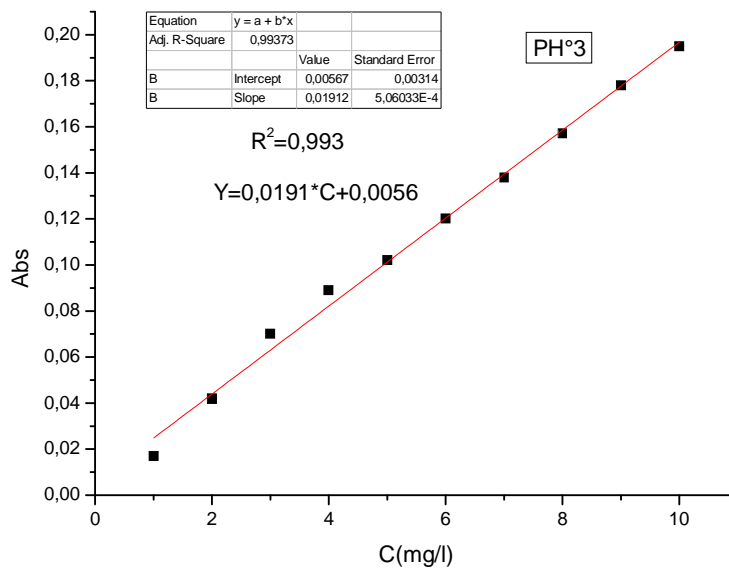


Figure 3-4 : Courbe d'étalonnage pour (pH= 3) à (C₀=10mg/l, λ=500).

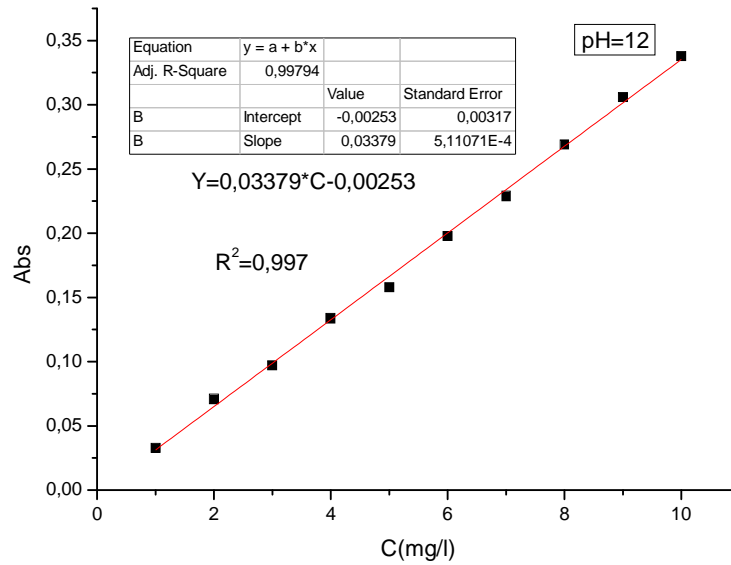


Figure 3-5 : Courbe d'étalonnage pour (pH= 12) à (C₀=10mg/l, λ=500).

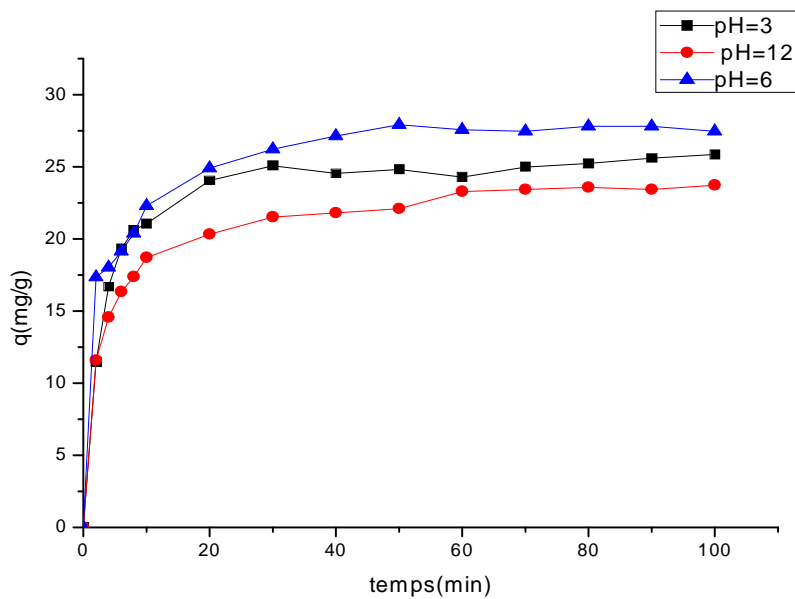


Figure 3-6: Influence du pH sur l'adsorption du Rouge Congo (C₀=10mg /l, T=18°C et v=100 tours/min).

Le pH est un facteur dans toute l'étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. La figure 3.6 représente l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du pH. La décoloration est donc peu influencée par la variation du pH.

L'analyse de ces résultats montre que la quantité adsorbée du rouge Congo par le charbon actif variée entre 23,73 à 25,85 mg/g lorsque le pH augment de 3 à 12. On remarque que la quantité maximale adsorbée est de 27,92 mg/g à pH 6. A la lumière de ces résultats, tous les essais de décoloration sur le charbon actif ont été effectués à pH naturel de la solution (pH=6).

3.1.2. Copmaraison entre la quantité adsorbée par le charbon actif commercial(CAC) et préparé(CAP(A7)), à (pH=6, masse de charbon actif=5mg, taux d'agitation=100tr/min, $\lambda=500$, V=25ml)

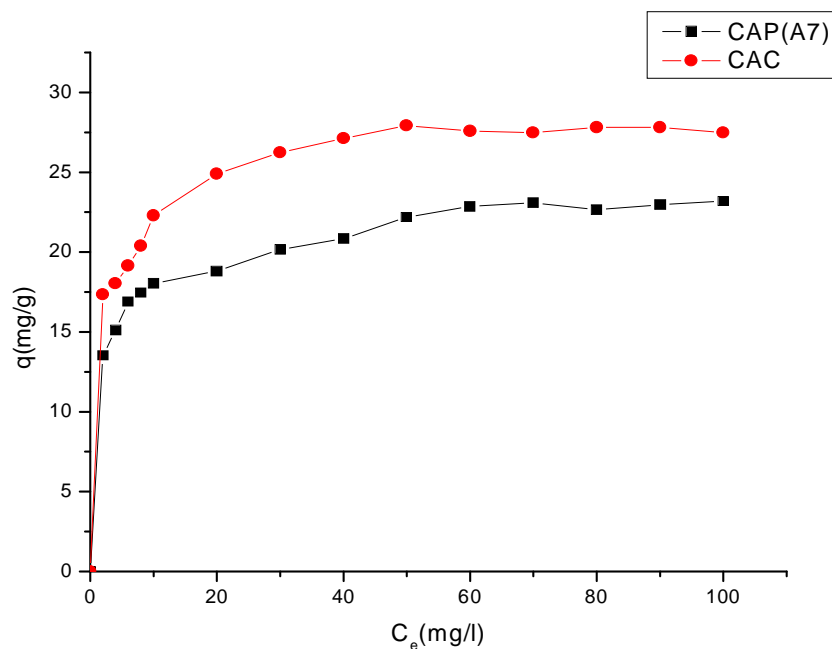


Figure 3-7 : Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur les charbons actifs.(CAC,CAP (A7)) à ($C_0=10\text{mg/l}$, $T=18^\circ\text{C}$ et $v=100$ tours/min).

La figure 3-7 montre que la cinétique de la quantité adsorbée en fonction du temps à pH=6 pour les deux types de charbon actif commercial et préparé. On observe que les valeurs des quantités adsorbées sur le charbon actif commercial sont plus élevées. la quantité adsorbée augmente avec le temps de 0 à 23,2 mg /g pour le charbon actif préparé, et de 0 à 27,47 mg/g pour le charbon actif commercial. On remarque que le temps d'équilibre est de 70min.

On peut dire que le charbon actif commercial plus efficace que le charbon actif préparé.

3.1.3. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du RC par les CAC et CAP

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation du Rouge Congo et pour l'identification du type d'adsorption.

Ces expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires suivantes :

- Volume des solutions $V=25\text{ml}$.
- Masse des charbons actifs $m=5\text{mg}$.
- Température $T = 18\text{ }^\circ\text{C}$.
- vitesse d'agitation $v= 100\text{ tr/min}$.
- Temps de contact $t= 70\text{min}$.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir , Freundlich et Temkin nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

3.1.3.1. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du RC par les CAC

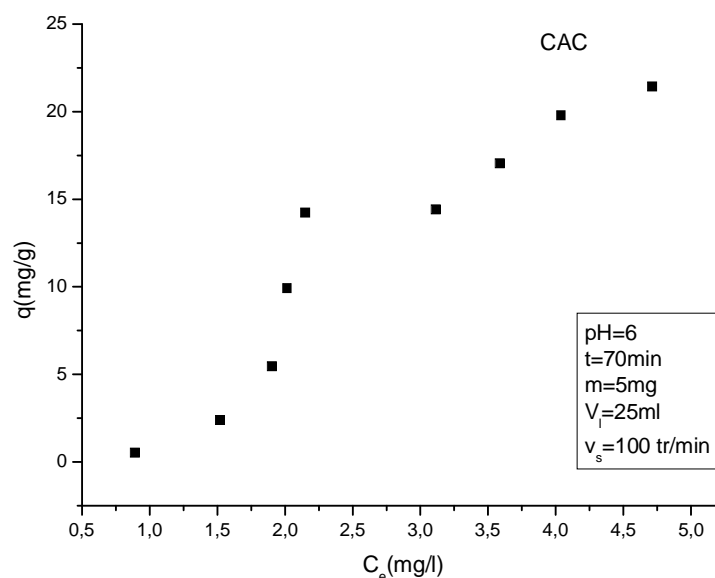


Figure 3-8 : Isotherme expérimentale d'adsorption à $\text{pH}=6$ et à 18°C du Rouge Congo sur le CAC.

3.1.3.2. Modélisation

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 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:

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad 3.1$$

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

$$\log q_e = \log K_f + \left(\frac{1}{n}\right) * \log C_e \quad 3.2$$

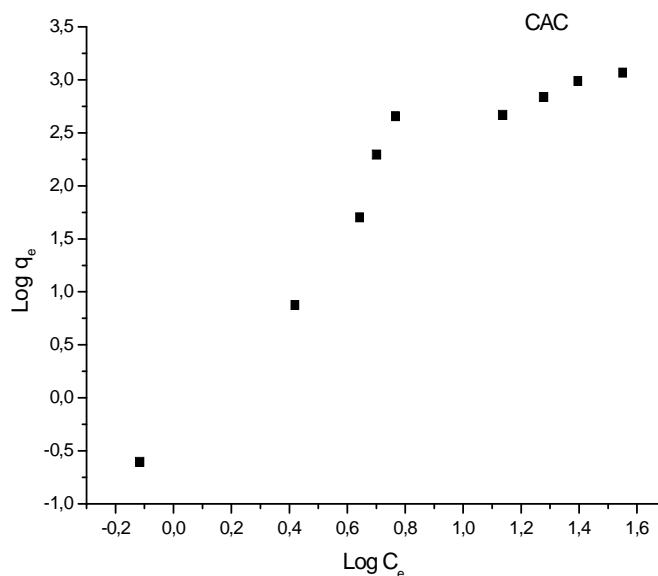


Figure 3-9 : Isotherme de Freundlich d'adsorption du Rouge Congo sur le CAC.

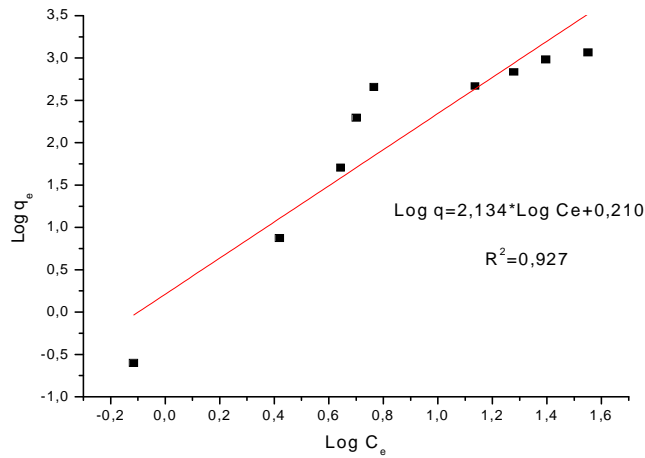


Figure 3-10 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Congo sur le CAC à 18°C.

1/n	K _f
2,134	1,233

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:

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \quad 3.3$$

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

$$\frac{1}{q} = \frac{1 + K_L \times C_e}{q_m \times K_L \times C_e} = \frac{1}{q_m \times K_L} * \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad 3.4$$

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

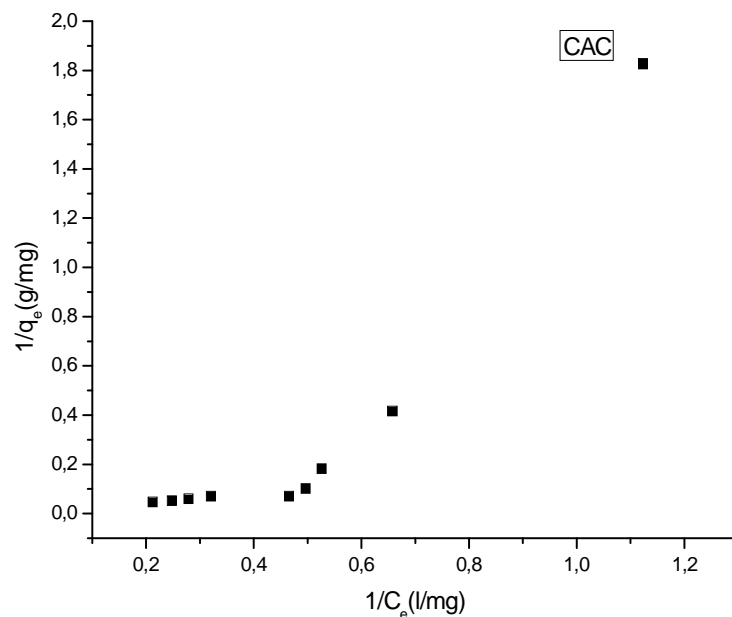


Figure 3-11 : Isotherme de Langmuir d’adsorption du Rouge Congo sur le charbon actif commercial.

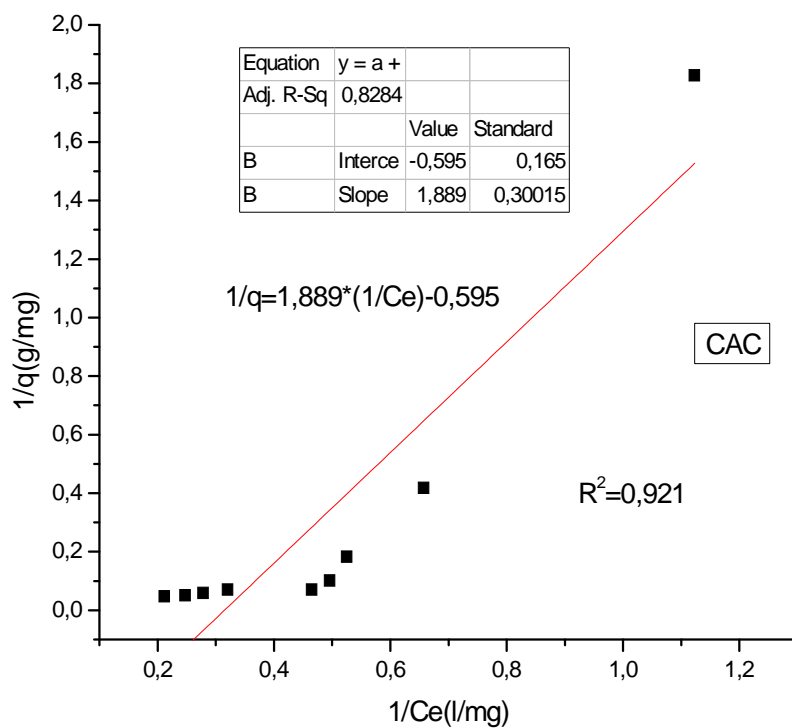


Figure 3-12 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 1 de l’équation de Langmuir

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

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} * C_e \tag{3.5}$$

En représente:

$$C_e/q = f(C_e)$$

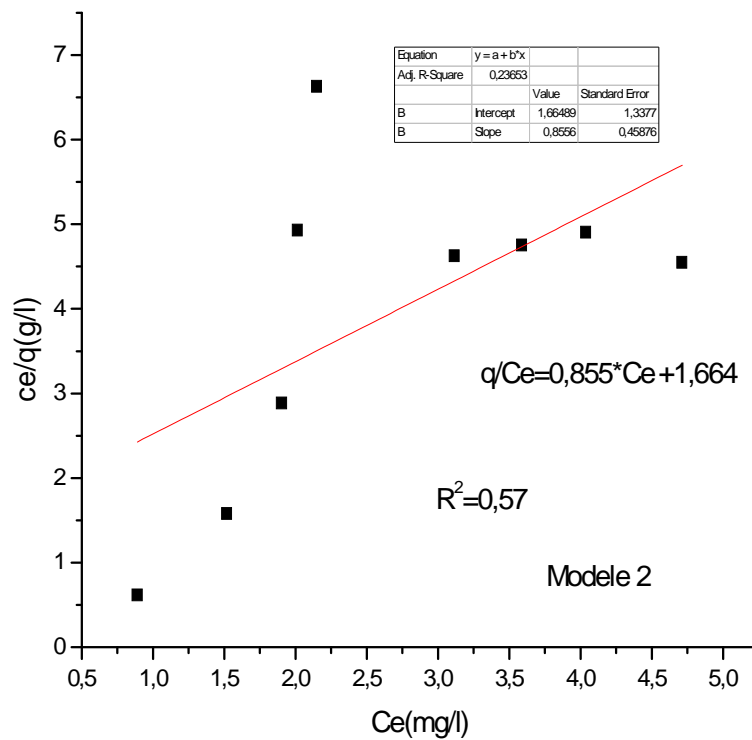


Figure 3-13 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 2 de l’équation de Langmuir.

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

$$q_e = -\frac{1}{K_L} * \frac{q_e}{C_e} + q_m \tag{3.6}$$

En représente:

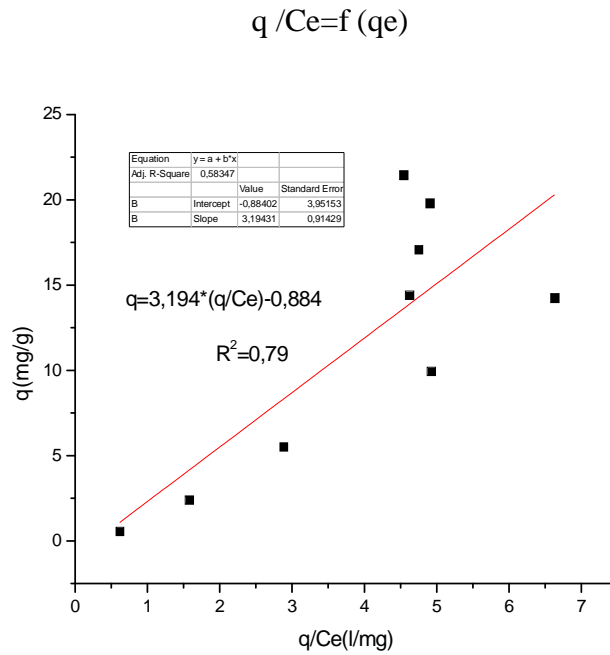


Figure 3-14 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 3 de l’équation de Langmuir.

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

$$\frac{q_e}{C_e} = K_L * q_e + K_L * q_m \tag{3.7}$$

En représente: $q / C_e = f(q_e)$

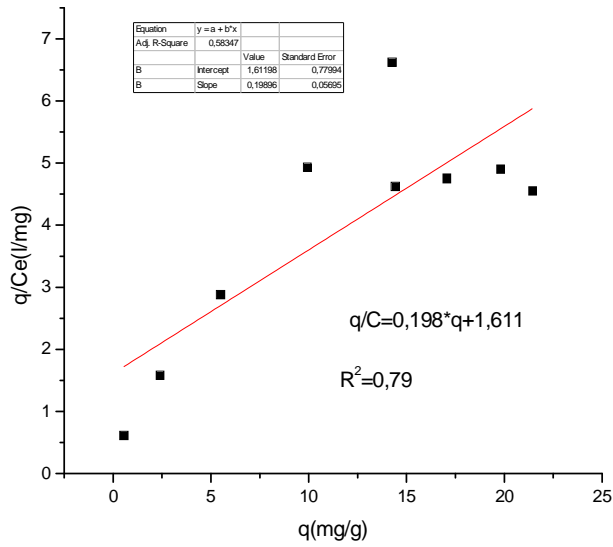


Figure 3-15 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 4 de l’équation de Langmuir.

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

$$\frac{1}{C_e} = K_L * q_m \frac{1}{q_e} - K_L$$

3.8

En représente:

$$1/C_e = f(1/q)$$

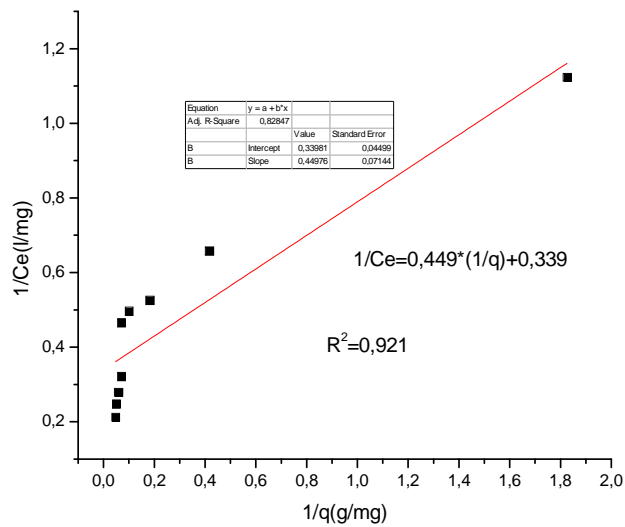


Figure 3-16 : Modélisation des isothermes d’adsorption par la forme 5 de l’équation de Langmuir.

q_m	K_L
-1,68	-0,315

c. Modèle de Temkin pour CAC

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

$$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad 3.9$$

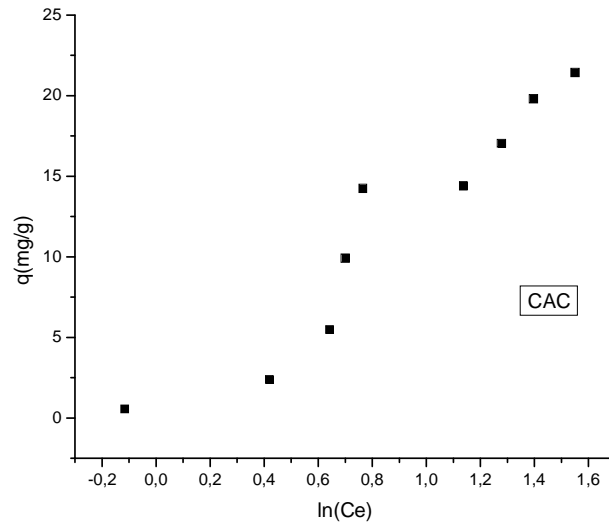


Figure 3-17 : Isotherme de Temkin d'adsorption pour du Rouge Congo sur le charbon actif commercial.

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

$$q_e = \frac{R * T}{b_T} * \ln(C_e) + \frac{R * T}{b_T} * \ln(K_T) \quad 3.10$$

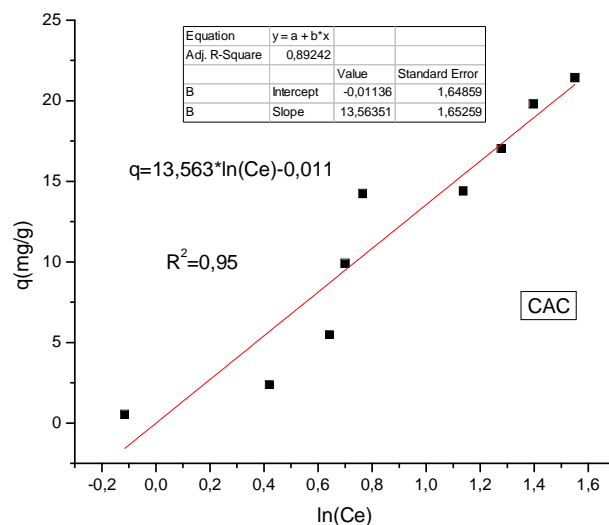
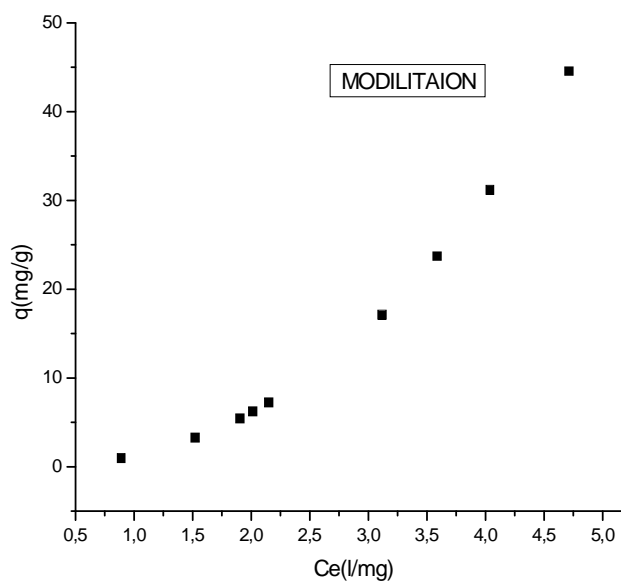


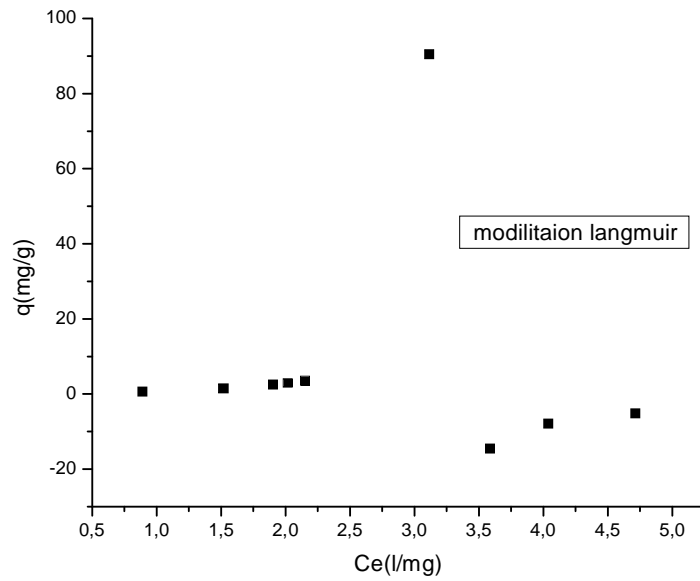
Figure 3-18 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAC à température 18°C.

R	T	b _T	K _T
8,314	291,15	178,4724	0,9991

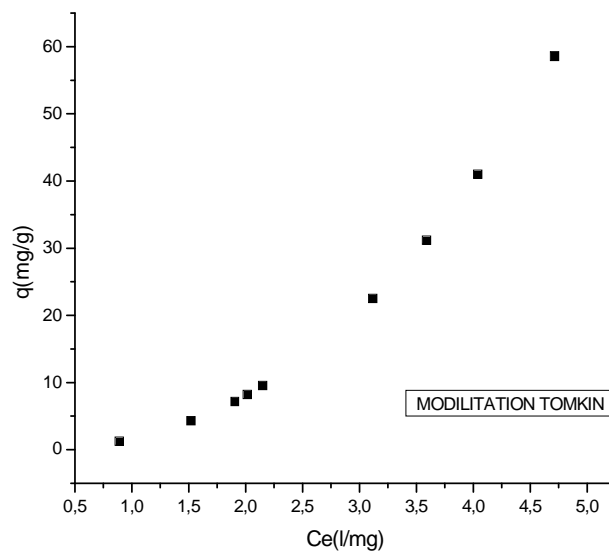
✓ Modélisation de Freundlich sur CAC



✓ Modélisation de Langmuir sur CAC



✓ **Modélisation de Temkin sur CAC**



3.1.3.3. Modélisation des équilibres isothermes d'adsorption du RC par le charbon actif préparé(A7)

q= f (C_e)

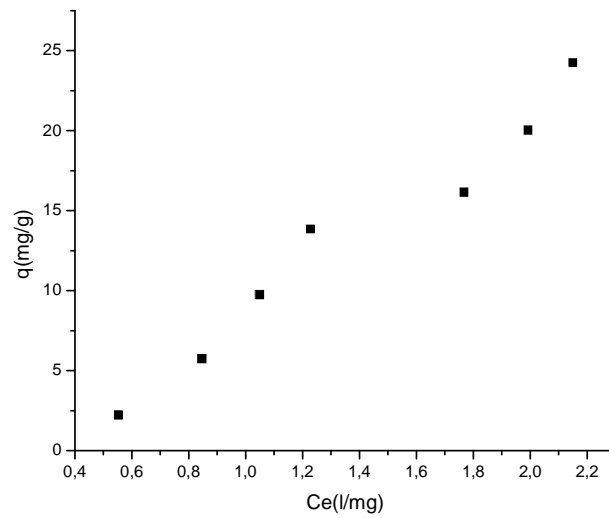


Figure 3-19 : Isotherme expérimentale d'adsorption à pH=6 et à 18°C du Rouge Congo sur le CAP(A7).

a. Modèle de Freundlich pour CAP(A7)

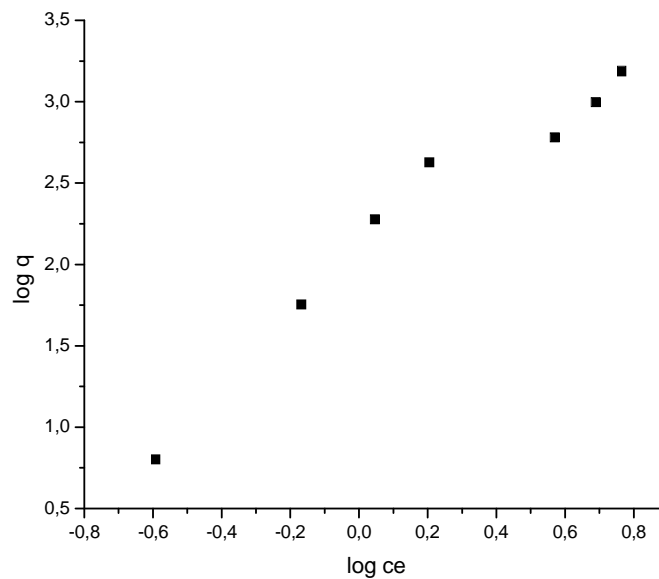


Figure 3-20 : Isotherme de Freundlich d'adsorption pour Rouge Congo sur le CAP(A7).

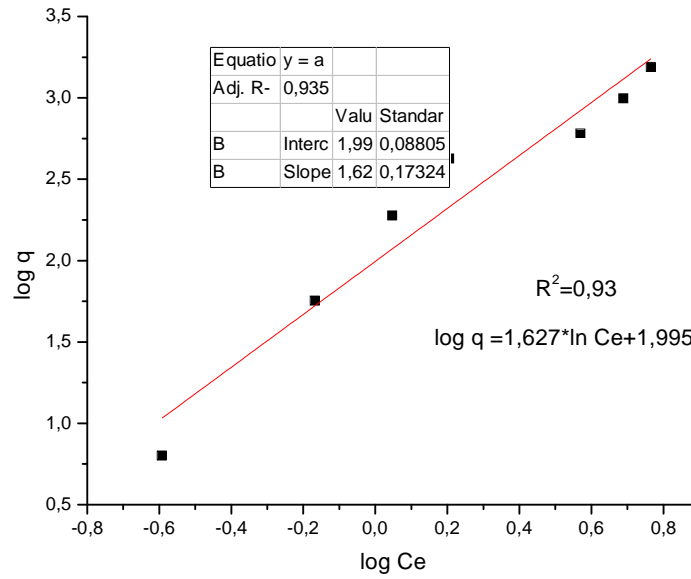


Figure 3-21 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.

1/n	Log K _f	K _f
1,627	1,995	7,352

b. Modèle de Langmuir pour CAP(A7)

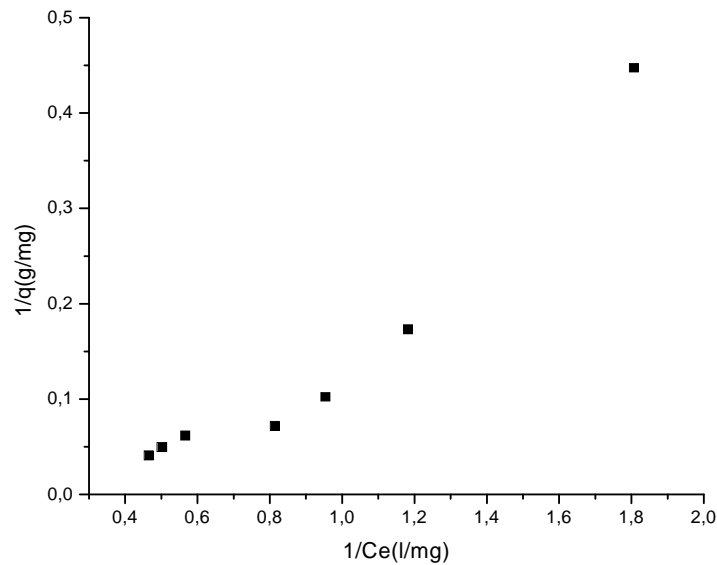


Figure 3-22 : Isotherme de Langmuir d'adsorption pour Rouge Congo sur le charbon actif préparée(A7).

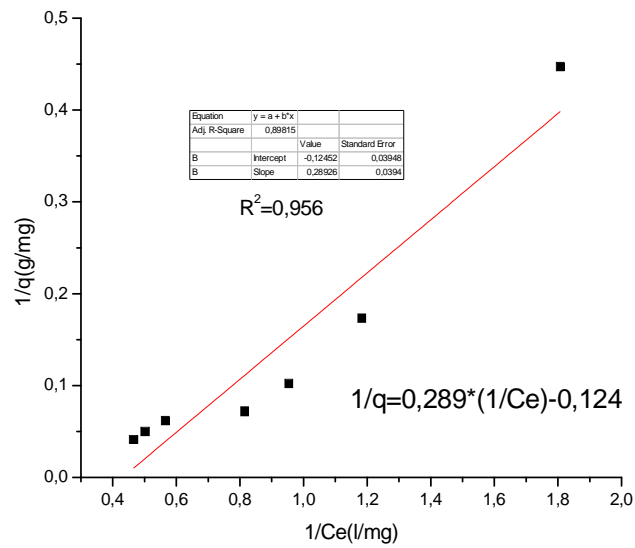


Figure 3-23 : Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.

q_m	K_L
-8,064	-0,429

c. Modèle de Temkin pour CAP(A7)

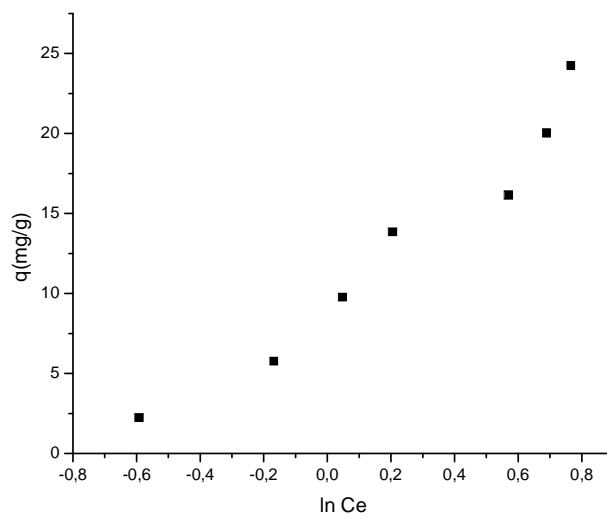


Figure 3-24 : Isotherme de Temkin d'adsorption pour Rouge Congo sur le charbon actif préparée(A7).

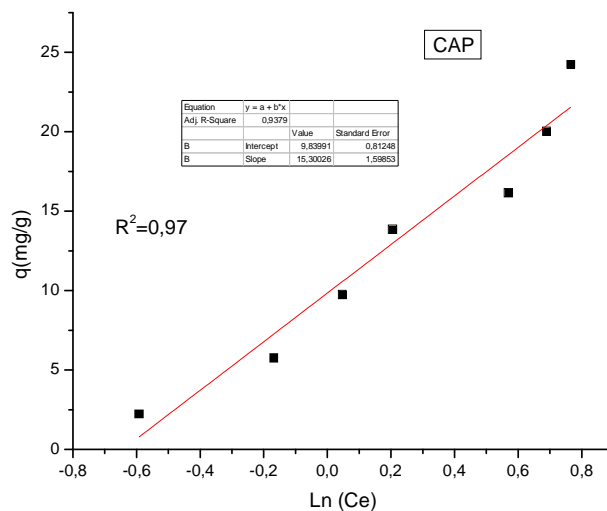
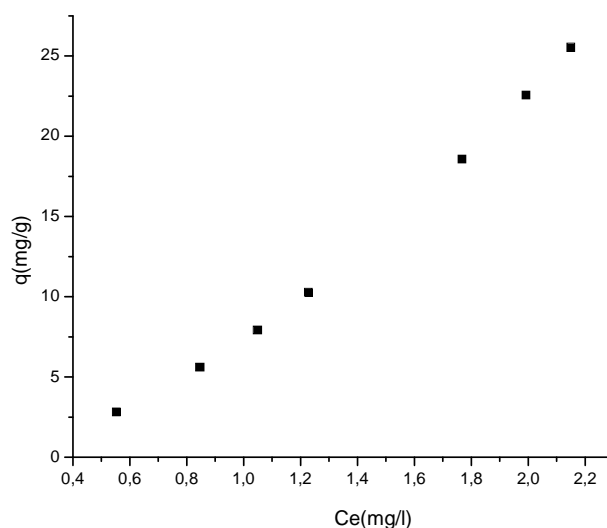


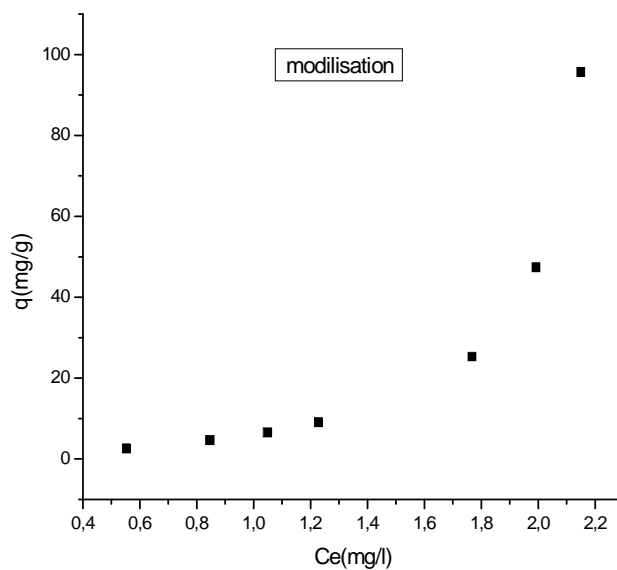
Figure 3-25 : Linéarisation de l'équation de Temkin pour l'adsorption de Rouge Congo sur CAP(A7) à température 18°C.

b_T	K_T
158,21	1,902

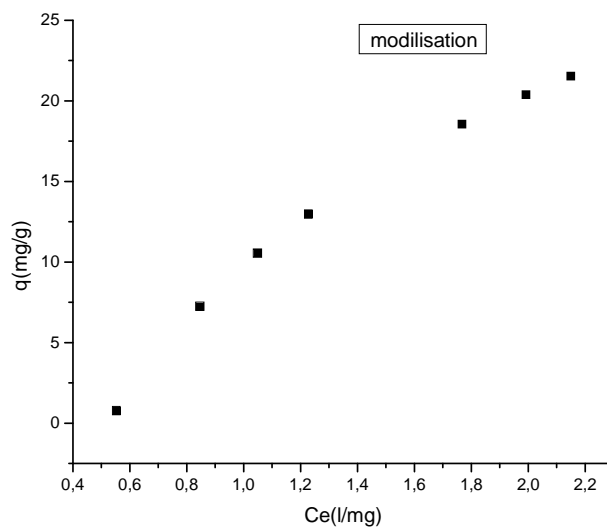
✓ **Modélisation de Freundlich sur CAP**



✓ **Modélisation de Langmuir sur CAP**



✓ Modélisation de Temkin sur CAP



Les représentations linéaires m'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 (**tableau3.1**).

Tableau 3-1 : Constantes des isothermes Langmuir, Freundlich et Temkin de l'adsorption du Rouge Congo sur CAC et CAP(A7).

Isothermes	Rouge du Congo		
	Paramètre	CAC	CAP
Freundlich	R^2	0,927	0,93
	N	0,4686	0,6146
	K_f	1,233	7,352
Langmuir	R^2	0,921	0,956
	q_m	-1,68	-8,064
	K_L	-0,315	-0,429
Temkin	R^2	0,95	0,97
	b_T	178,4724	158,21
	K_T	0,9991	1,902

Les valeurs des coefficients de régression indiquent que le processus d'adsorption, Du rouge Congo par le charbon actif commercialisé et le charbon actif préparé, est décrit d'une façon favorable par l'isotherme de Temkin (avec d'excellents coefficients de régression linéaire R^2 qui sont très proches).

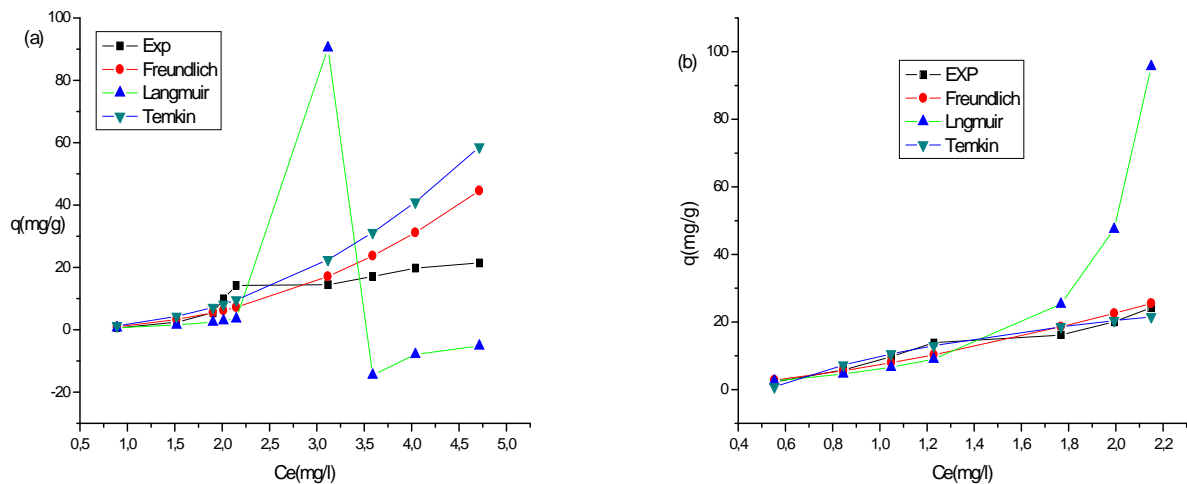


Figure 3-26 : Isotherme d'adsorption du Rouge Congo à 18°C selon les différents modèles appliqués par (a) : Charbon actif commercial (CAC), (b) : Charbon actif préparé (CAP).

La figure 3-27 représente que les modèle de Freundlich et Temkin est les plus approprié avec $R^2 = 0,956$ et $R^2=0,97$, tandis que les constantes négatives du modèle de Langmuir impliquent l'inadéquation de celui-ci pour la description des données expérimentales[42,43]. Rappelons que le modèle de Freundlich, de nature empirique, est employé pour décrire l'adsorption hétérogène, alors que le modèle de Langmuir suggère que l'adsorption des molécules a lieu sur une surface homogène en monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées [44]. Toutefois, la plupart des auteurs cités dans ce document trouvent généralement que l'isotherme d'adsorption est d'allure de type L, auquel est associé le modèle de Langmuir. Enfin, nos résultats (concernant l'allure de l'isotherme et le type de modèle) sont conformes à ceux communiqués par Estevinho et al.[45] ayant travaillé sur l'adsorption du pentachlorophénol par la coquille d'amandes douces à l'état brut (sans aucun traitement d'activation, ni carbonisation).

Conclusion Générale

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de l'élimination du Rouge Congo sur charbon actif par l'adsorption, avec une étude sur l'adsorption des colorants toxique comme le rouge congo et les effets des paramètres physico-chimiques sur sa performance, et les caractéristiques physico-chimiques et structurales de charbon actif ont été effectuée.

Ce travail a pour objectif l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres tels que la masse du l'adsorbant et le pH de la solution.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'élimination maximale du rouge congo à été atteinte à un pH=6, dose de charbon actif de 5mg/l à concentration de 10 mg /l de rouge congo.
- ✓ La capacité d'adsorption maximale est obtenue au temps égal à 70 min.
- ✓ Les données d'adsorption d'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de Temkin.

En résumé, l'adsorption du RC par charbon actif est un procédé d'avenir. Il s'agit d'un moyen écologique et économique pour traiter des solutions de colorants. Dans les concentrations faibles en rouge du congo, l'adsorption est fort est rapide

Dans le monde scientifique, les recherches avancent avec des résultats concluants. Cependant, Aucun système d'adsorption par charbon actif sont utilisée que ce soit en industrie ou dans les Stations de traitement d'eau.

En perspective, il sera très intéressant de :

- ✓ Améliorer les performances d'adsorption de charbon actif.
- ✓ Tester l'efficacité de ce charbon sur d'autres colorants.

Annexe



Solution du Rouge Congo



Spectrophotomètre Visible UNICO S1100RS



Agitateurs magnétiques SCIOGEX MS7-H550-PRO ;



Etuve mommert_UN30



Balance analytique



pH-mètre InoLab_7110

Références Bibliographiques

- [1] :<https://www.researchgate.net/publication/275949879> Elimination des colorants synthétiques par adsorption sur la polyaniline en solution aqueuse [16 Juin 2018].
- [2] Notes-de-cours-de_l'adsorption-industrielle-m-hemati.
- [3] 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)..
- [4] 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).
- [5] Nabil, Bougdah. "Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite."Mémoire de Magister de l'université 20 Août 55, Skikda, (2012).
- [6] Laidani ykhlef, « Contribution à la valorisation de luffa cylindrica», Thèse de Doctorat de l'université de Medea, (2013).
- [7] Rodriguez-Reinoso, F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon, Vol.36(3), 159-175.(1998)..
- [8] Vohler, O.; von Sturm, F.; Wege, E.; von Kienle, H.; Voll, M.; Kleinschmidt, P. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A5, 95-163. 1986.
- [9] MOUMENINE, Sarah. Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, (2011).
- [10] Krou, N. J. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques (Doctoral dissertation).(2010).
- [11] 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).
- [12] Rodriguez-Reinoso, F., & Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. Advances in colloid and interface science, Vol.76, 271-294. (1998).
- [13] J.-P. DEVALANCE ; Charbons actifs ; BULLETIN DE L'UNION DES PHYSICIENS, Vol. 89 - Avril 1995 P.

- [14] Aksas, H., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels (Doctoral dissertation), (2013)
- [15] 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).
- [16] AZIRI, Sabrina. Etude de l'adsorption du Nickel par des biosorbants.. Thèse de doctorat. universite mouloud mammeri de tizi-ouzou, (2012).
- [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).
- [18] Capon, Daniel J., and Laurence A. Lasky. "Lymphocyte homing receptor/immunoglobulin fusion proteins." U.S. Patent No. 5,225,538. 6 Jul. 1993.
- [19] INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES, Phytodegradation of textile dyes by Water Hyacinth (Eichhornia Crassipes) from aqueous dye solutions, Volume 1, No 7, (2011)
- .
- [20] YERSHOV, Gennady, BARSKY, Victor, BELGOVSKIY, Alexander, et al. DNA analysis and diagnostics on oligonucleotide microchips. Proceedings of the National Academy of Sciences, vol. 93, no 10, p. 4913-4918, (1996).
- [21] KURU, Tünay et LYNCH, Joseph P. Nonresolving or slowly resolving pneumonia. Clinics in chest medicine, vol. 20, no 3, p. 623-651, (1999).
- [22] Forgacs, Esther, Tibor Cserhati, and Gyula Oros. "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review." Environment international 30.7.953-971, (2004).
- [23] Cook, Sabrina MF, and Dennis R. Linden. "Use of rhodamine WT to facilitate dilution and analysis of atrazine samples in short-term transport studies." Journal of environmental quality 26.5 ,1438-1440, (1997).
- [24] Bouhelassa, M. "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif." Université Mentouri Constantine, (2010/2011).
- [25] MacKerell Jr, Alex D., et al. "All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins." The journal of physical chemistry B 102.18 : 3586-3616, (1998).
- [26] Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, (Juin 2013).

- [27] Hammami, S., Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels (Doctoral dissertation, Université de Marne la Vallée), (2008).
- [28] Naidja, L. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, (2010).
- [29] Mansour, H., Boughzala, O., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, Vol.24(3), 209-238, (2011)..
- [30] Boulal A. Bouachema M. Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, (2013/2014).
- [31] Reffas, A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de Café, (2010).
- [32] Lemlikchi, W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri), (2012).
- [33] TRABELSI, H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse (Doctoral dissertation, thèse de Doctorat, Université de Monastir, Tunis, (2014).
- [34] Anliker, R. Ecotoxicology of dyestuffs—a joint effort by industry. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol.3(1), 59-74, (1979).
- [35] Chung, K. T., Fulk, G. E., & Andrews, A. W. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol.42(4), 641-648, (1981).
- [36] Zollinger, H. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons, (2003).
- [37] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, (1998)
- [38] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human* 29 Lyon, France. (1982)
- [39] Øllgaard, Henriette, et al. "Survey of azo-colorants in Denmark. "Consumption, use, health and environmental aspects Miljøprojekt 509 (1998).
- [40] 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).

[41] 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).

[42] 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).

[43] UÇAR, B., GÜVENÇ, A., et MEHMETOĞLU, Ü. Use of aluminium hydroxide sludge as adsorbents for the removal of reactive dyes: Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies. *Hydrol. Curr. Res*, vol. 112, (2011).

[44] Hameed B.H., Ahmad A.L. & Latiff K.N.A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigm.*, **75**,143-149, (2007).

[45] Estevinho B.N., Ratola N., Alves A. & Santos L. Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues. *J. Hazard. Mater.*, 137, 1175-1181, (2006).

Résumé

Notre travail a pour objectif d'étudier et de modéliser de l'adsorption d'un colorant organique, le Rouge Congo (RC), à partir de solutions aqueuses par un biomatériau. L'adsorbant choisit est le charbon actif à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques. Un charbon actif commercial et autre issu de noyaux de dattes sont utilisés.

L'adsorption a été réalisée en fonction de l'influence de quelques paramètres comme le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH et la concentration des ions RC dans la solution initiale

Les effets des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption du RC par le charbon actif ont été étudiés et discutés. La quantité adsorbée par unité de masse de charbon actif diminue quand la dose de l'adsorbant augmente, les pH acides environ de 6 se sont avérés les plus favorables à l'adsorption du RC.

L'étude de la modélisation des cinétiques d'adsorption du RC par le charbon actif permettent de dégager plusieurs résultats quant aux mécanismes susceptibles de régir les cinétiques et les isothermes d'adsorption. Les modèles de Freundlich et Temkin c'est le plus approprié avec $R^2 = 0,99$ et l'adsorption correspondante est de type hétérogène.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, , rouge congo, modélisation.

Abstract

Our work aims to study and model the sorption of an organic dye, Congo Red (RC), from aqueous solutions by non conventional and low cost sorbent, The adsorbent chosen is activated carbon because of its high adsorption capacity of organic species. Commercial activated carbon and other date stone derivatives are used.

The adsorption was carried out according to the influence of certain parameters such as the contact time, the adsorbent mass, the pH and the concentration of the RC ions in the initial solution.

The effects of the operating parameters on the adsorption capacity of RC by activated carbon were studied and discussed. The amount adsorbed per unit mass of activated carbon decreases as the dose of the adsorbent increases, the pH of the acid of about 6 being the most favourable for the adsorption of the RC.

The study of the modeling of the kinetics of adsorption of RC by activated carbon makes it possible to draw several results with regard to the mechanisms likely to govern the kinetics and the isotherms of adsorption. The Freundlich and Temkin models are the most appropriate with $R^2 = 0.99$ and the corresponding adsorption is a heterogeneous type.

Keywords: Adsorption, activated charbon , congo red, modeling.

ملخص

هذا العمل يهدف إلى دراسة و نمذجة عملية اشترا ب الصبغة العضوية احمر الكونغو، من المحاليل المائية باستخدام مادة بيولوجية،

تم اختيار الفحم المنشط بسبب قدرته العالية على اشترا ب الأنواع العضوية. و قد تم استخدام كل من الفحم المنشط التجاري وكذا الفحم المستخلص من نواتج التمر.

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

لقد تمت دراسة و مناقشة تأثير العوامل التجريبية على اشترا ب احمر الكونغو بواسطة الفحم المنشط ، و قد لوحظ أن كمية الامتصاص في كل وحدة كتلة من الكربون المنشط يتناقص تدريجيا مع زيادة جرعة الممتص ، و أن درجة الحموضة الحمضية للمحلول في حوالي 6 هي الأكثر ملائمة لامتصاص احمر الكونغو.

دراسة و نمذجة حركية اشترا ب احمر الكونغو بواسطة الفحم المنشط ساعدتنا على استخراج عدة نتائج حول آليات تسير حركية و توازن الاشترا ب. و قد أظهرت النتائج أن انسب نموذج هم كل من نموذجي فرنديش و توم كينب ($R^2 = 0.99$) و كذا أن هذا الامتصاص هو من النوع الغير متجانس.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، الفحم المنشط، احمر الكونغو، النماذج

