

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} **LOUKA NOUR EL HOUDA**
M^{elle} **DADA KHEIRA**

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie physique des matériaux

Sujet :

*Elimination des colorants textiles par un matériau
d'origine naturelle*

Soutenu le : 19/06/2017

Devant le jury:

M^r BENHEBAL .H

M^{elle} SEHIL .H

M^{elle} HENNI.M

Président

Examinatrice

Encadreur

UNIV .Tiaret

UNIV .Tiaret

UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever notre travail.

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Ecologie végétale, physiologie végétale , laboratoire de chimie, et génie physique de l'Université ibn khaldoun Tiaret , sous la direction du **Melle HENNI** Je tiens à la remercier pour la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet et d'avoir dirigé ce mémoire. Je lui exprime ma profonde gratitude pour ses conseils et son aide pour avoir dirigé la réalisation des expériences avec patience et efficacité, tant pour l'esprit critique et la disponibilité.*

*Mes sincères remerciements vont à à **Mr Benhebal.Hadj** maitre de conférences A à l'université de Tiaret, pour avoir accepté de présider ce jury.*

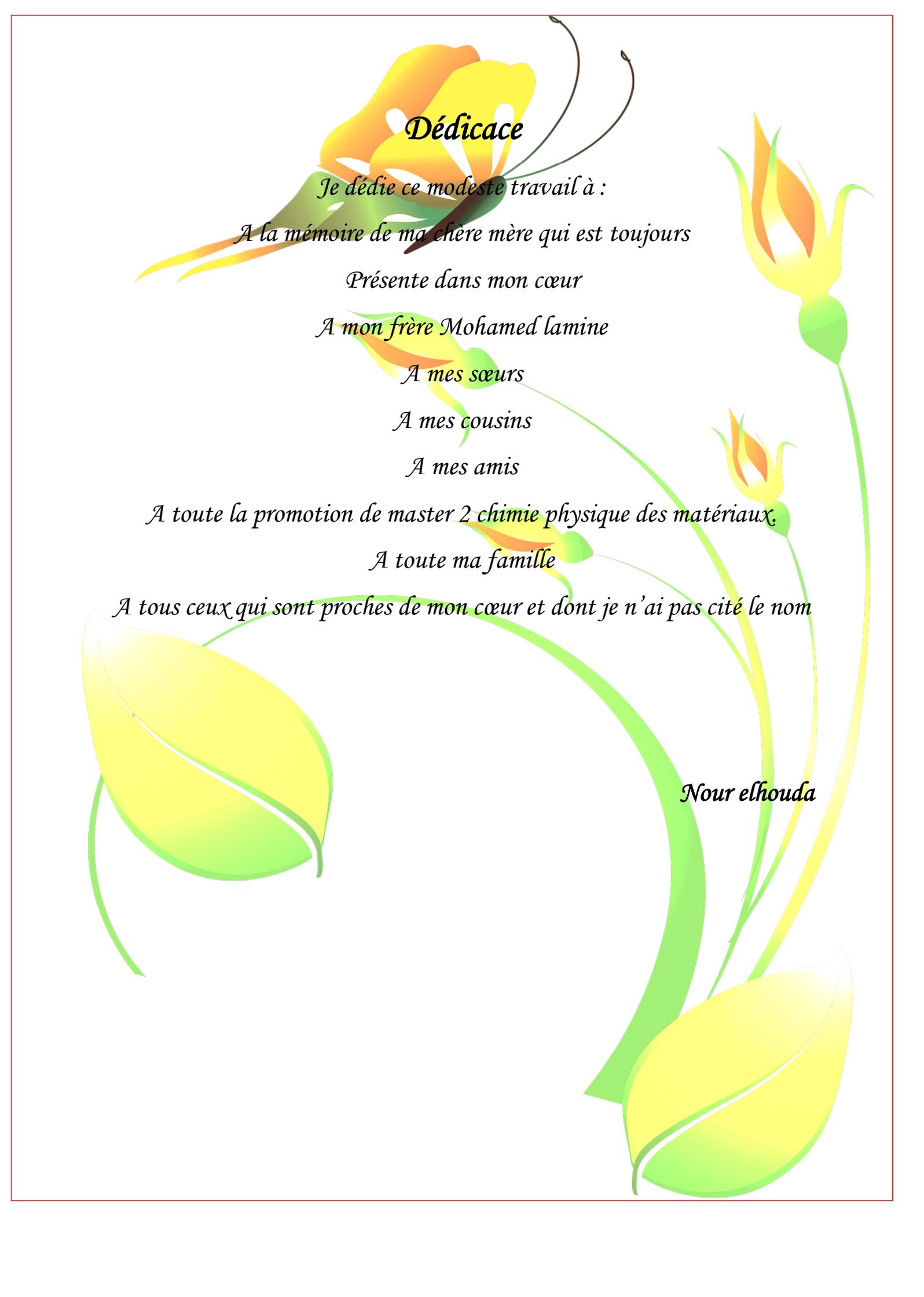
*J'exprime mes profonds remerciements à **Melle Sehil Hafida**, maitre assistance A à l'université de Tiaret, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur, chef du département de chimie pour son aide précieuse.

*Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: **Mr A.Larbi** et **Mr Hadidi** ainsi que **Melle Somia** et **Mme Nadia** de nous avoir aidé pendant la réalisation de ce travail.*

*Nous adressons nos remerciements à tous les ingénieurs des laboratoires de Faculté des Science de la Nature et de la Vie notamment **Mme Fatima**, **Melle Aicha**, **Melle Mebrağa**, et **Melle Samira** pour leurs aides à réaliser ce travail.*

Enfinement, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui ont contribué de Près ou de loin à la réalisation de ce travail. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de ma chère mère qui est toujours

Présente dans mon cœur

A mon frère Mohamed lamine

A mes sœurs

A mes cousins

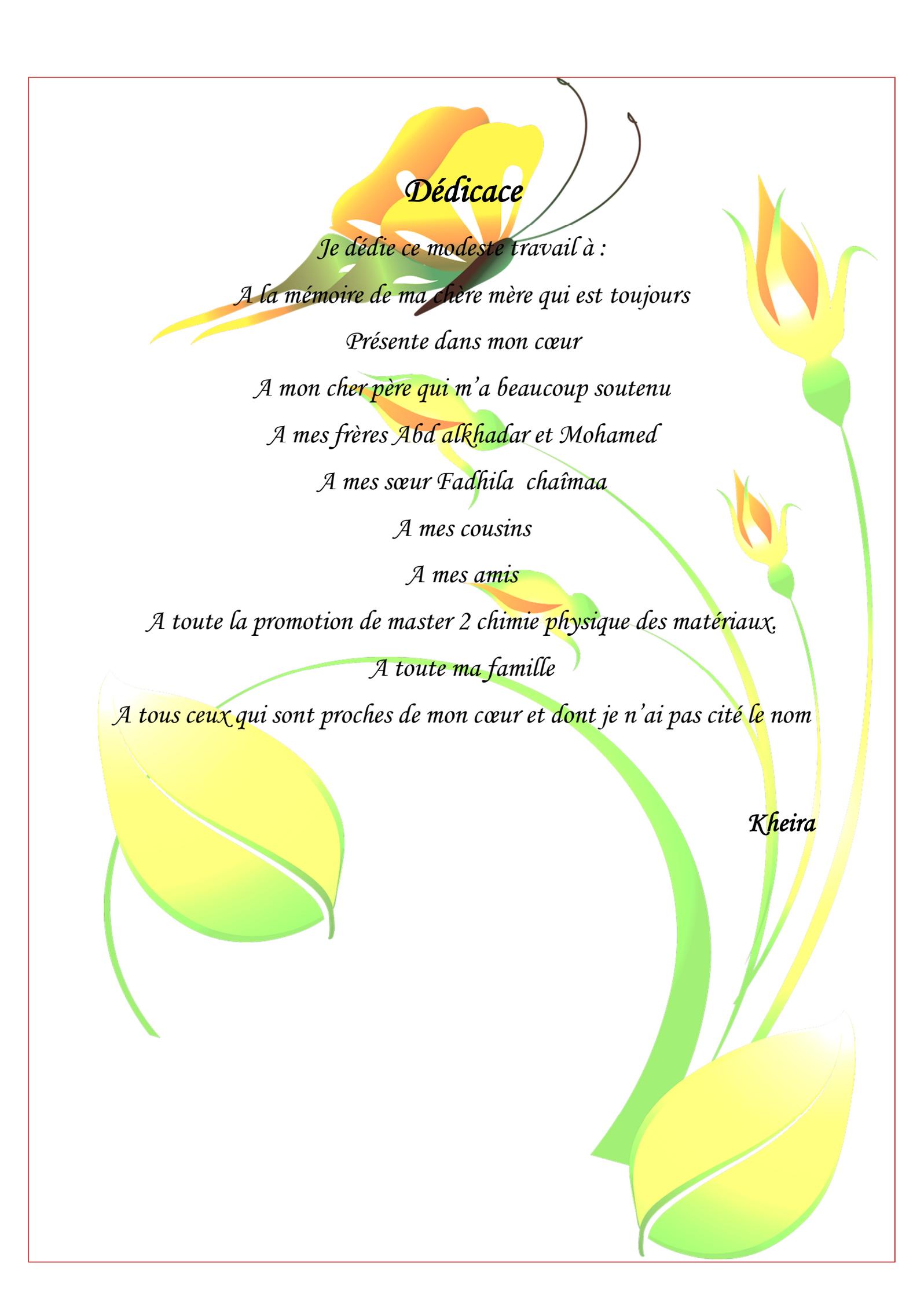
A mes amis

A toute la promotion de master 2 chimie physique des matériaux,

A toute ma famille

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

Nour elhouda



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de ma chère mère qui est toujours

Présente dans mon cœur

A mon cher père qui m'a beaucoup soutenu

A mes frères Abd alkhadar et Mohamed

A mes sœur Fadhila chaïmaa

A mes cousins

A mes amis

A toute la promotion de master 2 chimie physique des matériaux,

A toute ma famille

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

Kheira

Liste des abréviations

Abs	Absorbance
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller : Méthode de mesure de la surface spécifique
CA	Charbon actif
CAT	Charbon actif en tissu
CAP	Charbon actif en poudre
CAG	Charbon actif en gras
CAB	Charbon actif en billes
CAOH	Charbon actif d'orange traité par H ₃ PO ₄
DBO₅	Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours
DCO	Demande Chimique en Oxygène
CL50	Dose Létale Médiane
POA	Les procédés d'oxydation avancée
Q_t	Quantité adsorbé à l'instant t (mg/ g)
Q_e	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g)
S_{B.E.T}	la surface spécifique (<i>BET</i> en m ² .g ⁻¹)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
UV	Ultra-violet
IR	Spectroscopie infrarouge
DRX	La diffraction des rayons X
R²	Coefficient de corrélation
BM	Bleu de méthylène
RC	Rouge Congo
pH	Potentiel hydrogène

*Liste des
abréviations*



Sommaire

<i>Introduction</i>	1
Partie théorique	
Chapitre I : Les colorants et la pollution des eaux	
<i>I.1.La pollution</i>	3
<i>I.2.Pollution de l'eau</i>	3
<i>I.3.Classification des termes concernant la pollution</i>	3
<i>I.3.1.Classification selon le type de polluant</i>	3
<i>I.3.1.1.Pollution physique</i>	3
<i>I.3.1.2.Pollution chimique</i>	4
<i>I.3.1.3.Pollution biologique</i>	4
<i>I.3.2.Classification selon l'origine de la pollution</i>	4
<i>I.3.2.1.Pollution domestique</i>	4
<i>I.3.2.2.Pollution urbaine</i>	4
<i>I.3.2.3.Pollution agricole</i>	4
<i>I.3.2.4.Pollution industrielle</i>	4
<i>I.4. Définition d'un colorant</i>	5
<i>I.4.1 Généralités sur les colorants</i>	5
<i>I.4.2 Classification des colorants</i>	6
<i>I.4.3.Classification chimique</i>	7
<i>I.4.4.Classification tinctoriale</i>	9
<i>I.5.Application des colorants</i>	12
<i>I.6.Aspect toxicologique</i>	12
<i>I.6.1.Toxicité sur la santé humaine</i>	12
<i>I.6.2Toxicité sur les milieux aquatiques</i>	13
<i>I.6.3.Toxicité sur les poissons</i>	13
<i>I.7.Procédés d'élimination des colorants</i>	14
<i>I.7.1.Procédés chimiques</i>	14
<i>I.7.1.1Les procédés d'oxydation classique</i>	14
<i>I.7.1.2.Les procédés d'oxydation avancée</i>	15
<i>I.7.2. Procédés physicochimiques</i>	16

<i>I.7.2.1. La coagulation-précipitation.....</i>	<i>16</i>
<i>I.7.3.Les techniques membranaires.....</i>	<i>16</i>
<i>I.7.2.3.L'échange d'ions.....</i>	<i>16</i>
<i>I.7.2.4.L'adsorption.....</i>	<i>16</i>
<i>I.8 Propriétés des deux colorants utilisés.....</i>	<i>17</i>
<i>I.8.1 Bleu de méthylène.....</i>	<i>17</i>
<i>I.8.2 Rouge congo.....</i>	<i>18</i>
<i>I.9.Définition de l'adsorption.....</i>	<i>18</i>
<i>I.9.1.Description du phénomène d'adsorption.....</i>	<i>19</i>
<i>I.9.2.Types d'adsorption.....</i>	<i>19</i>
<i>I.9.2.1.L'adsorption chimique.....</i>	<i>19</i>
<i>I.9.2.2.L'adsorption physique.....</i>	<i>20</i>
<i>I.9.3.Paramètres influant sur l'adsorption.....</i>	<i>20</i>
<i>I.9.4.Description du mécanisme d'adsorption.....</i>	<i>21</i>
<i>I.9.5.Les isothermes d'adsorption.....</i>	<i>21</i>
<i>I.9.5.1.Capacité d'adsorption.....</i>	<i>21</i>
<i>I.9.5.2.Classification des isothermes d'adsorption.....</i>	<i>22</i>
<i>I.9.6. Modélisation isothermes d'adsorption.....</i>	<i>23</i>
<i>I.9.6.1.Le modèle de Langmuir.....</i>	<i>23</i>
<i>I.9.6.2.Le modèle de Freundlich.....</i>	<i>24</i>
<i>I.9.7 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....</i>	<i>25</i>
<i>I.9.8.Modèle cinétique de pseudo-second-ordre.....</i>	<i>26</i>
<i>I.9.9 Etude thermodynamique.....</i>	<i>26</i>
<i>I.10. L'adsorbant.....</i>	<i>27</i>
<i>I.10.1 Principaux types d'adsorbants.....</i>	<i>27</i>
<i>I.10.1.1 Charbons actifs.....</i>	<i>27</i>
<i>I.10.1.2 Adsorbants minéraux.....</i>	<i>28</i>
Chapitre II: Généralité sur charbon actif	
<i>II.1. Introduction.....</i>	<i>29</i>
<i>II.2 Définition Charbon actif.....</i>	<i>29</i>
<i>II.3. Origine de charbon.....</i>	<i>30</i>
<i>II.4. Différents formes des charbons actifs.....</i>	<i>30</i>

II.4.1 .Charbon actif en poudre.....	31
II.4.2 Charbon actif en grain.....	31
II.4.3 Charbon actif en tissu.....	32
II.5 Préparation de charbon actif.....	32
II.5.1 Matières premières.....	32
II.5.1.1 Origine végétale.....	32
II.5.1.2 Origine animale.....	33
II.5.1. 3Origine minérale.....	33
II.5. 2 La Pyrolyse.....	33
II.6. L'Activation	34
II.6.1. Activation physique.....	34
II.6. 2.Activation chimique.....	34
II.6.3. Comparaison des deux procédés d'activation.....	35
II.7. Propriétés physico-chimiques et caractérisation.....	36
II.8 Caractéristiques du charbon actif.....	37
II.8.1. Structure.....	37
II.8.2.Le volume poreux et la taille des pores.....	38
II.8.3.Le taux de cendre.....	39
II.8.4. La distribution de la taille des pores.....	40
II.8.4.1. La surface spécifique.....	40
II.8.5.Les fonctions de surfaces.....	41
II.8.6 Indice d'iode.....	43
II.9.Adsorption sur charbons actifs.....	43
II.10 Les applications du charbon actif.....	43
II.11 Origine des matériaux.....	44
II.11.1Origine des écorces d'orange.....	44
II.11.2 Structure morphologique de l'orange	45

Partie expérimentale

Chapitre I : Préparation et Caractérisation du charbon actif

I.1 Introduction.....	46
I.1.1 Matériels et produits utilisées.....	46
I.2 Préparation du charbon actif.....	47

<i>I.2.1 Choix des biomasses</i>	47
<i>I.2.2 Activation</i>	47
<i>I.2.2 Carbonisation des écorces d'orange</i>	47
<i>I.3 Caractérisation de charbon actif</i>	49
<i>I.3.1 Indice d'iode</i>	49
<i>I.3.2 Détermination des fonctions de surface</i>	50
<i>I.3.2.1 Protocole expérimentale</i>	50
<i>I.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge</i>	50
<i>I.3.3.1 Interprétation des résultats</i>	51
<i>I.3.4 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	52
<i>I.3.4.1 Interprétation des résultats</i>	53
<i>I.4 Mode d'analyse</i>	53
<i>I.4.1 pH métrie</i>	53
<i>I.4.2 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible</i>	54
<i>I.4.2.1 Les constituants de Le spectrophotomètre</i>	54
<i>I.4.2.2 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV/visible</i>	56
Chapitre II : Etude de l'adsorption des colorants	
<i>II.1 Introduction</i>	59
<i>II.2 Cinétique d'adsorption</i>	59
<i>II.2.1. Interprétation des résultats</i>	61
<i>II.3 Les paramètres influençant sur l'adsorption</i>	62
<i>II.3.1 Effet du pH sur l'élimination des colorants</i>	62
<i>II.3.2 L'effet de la température</i>	63
<i>II.3.3 Effet de la masse de l'adsorbant</i>	64
<i>II.3.4 Effet de la concentration du soluté sur la décoloration</i>	65
<i>II.3.5 Interprétation de résultats</i>	66
<i>II.4 Isothermes d'adsorption</i>	67
<i>II.4.1 Manipulation</i>	67
<i>II.4.1.1 Interprétation des résultats</i>	68
<i>II.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	69
<i>II.4.2.1 Modèle de Freundlich</i>	69
<i>II.4.2.2 Modèle de Langmuir</i>	70

<i>II.4.3 Interprétation de résultats.....</i>	<i>72</i>
<i>II.5 Détermination de l'ordre des réactions d'adsorption.....</i>	<i>72</i>
<i>II.5.1 Equation du pseudo premier ordre.....</i>	<i>73</i>
<i>II.5.2 Equation du pseudo second ordre.....</i>	<i>74</i>
<i>II.5.3 Interprétation des résultats.....</i>	<i>75</i>
<i>II .6 Détermination des constantes thermodynamiques.....</i>	<i>76</i>
<i>II.6.1 Interprétation des résultats.....</i>	<i>77</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>78</i>

Liste des tableaux

Partie théorique

Chapitre I : Les colorants et la pollution des eaux

Tableau I.1	<i>Principaux groupes chromophores et auxochromes.</i>	07
Tableau I.2	<i>Caractéristique chimique du bleu de méthylène</i>	17
Tableau I.3	<i>Caractéristique chimique du Rouge congo</i>	18
Tableau I.4	<i>Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique</i>	20
Tableau. I.5	<i>Caractéristiques des principaux adsorbants industriels</i>	27

Chapitre II: Généralités sur charbon actif

Tableau II.1	<i>Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC</i>	38
---------------------	---	----

Chapitre I : Préparation et Caractérisation de charbon actif

Tableau I.1	<i>Matériel et produits chimiques</i>	46
Tableau I.2	<i>Les valeurs de l'indice d'iode</i>	49
Tableau I.3	<i>Teneurs en fonctions superficielles de charbon actif</i>	50

Partie expérimentale

Chapitre II : Etude de l'adsorption des colorants

Tableau II.1	<i>Temps de contact et % décoloration pour les deux colorants</i>	62
Tableau II.2	<i>Constantes du modèle de Freundlich des deux colorants</i>	70
Tableau II.3	<i>Constantes du modèle de Langmuir des deux colorants</i>	71
Tableau II.4	<i>Paramètres cinétiques selon pseudo-premier ordre</i>	74
Tableau II.5	<i>Paramètres cinétiques selon Pseudo second ordre</i>	75
Tableau II.6	<i>Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM et RC sur CAO</i>	77

Liste des figures

Partie théorique

Chapitre I : les colorants et la pollution des eaux

<i>Figure I.1</i>	<i>Structures de colorants</i>	06
<i>Figure I.2</i>	<i>Structure d'un colorant mono azoïque</i>	07
<i>Figure I.3</i>	<i>Structure d'un colorant anthraquinonique</i>	08
<i>Figure I.4</i>	<i>Structure d'un colorant indigoïde</i>	08
<i>Figure I.5</i>	<i>Structure d'un colorant Phtalocyanines</i>	09
<i>Figure I.6</i>	<i>Structure d'un colorant à mordant</i>	09
<i>Figure I.7</i>	<i>Structure d'un colorant anionique</i>	10
<i>Figure I.8</i>	<i>Structure d'un colorant cationique</i>	10
<i>Figure I.9</i>	<i>Structure d'un colorant réactif</i>	10
<i>Figure I.10</i>	<i>Structure d'un colorant de cuve</i>	11
<i>Figure I.11</i>	<i>Structure d'un colorant direct</i>	11
<i>Figure I.12</i>	<i>Structure d'un colorant azoïque insoluble</i>	11
<i>Figure I.13</i>	<i>Structure d'un pigment</i>	12
<i>Figure I.14</i>	<i>Molécule de bleu de méthylène</i>	17
<i>Figure I.15</i>	<i>schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption</i>	19
<i>Figure I.16</i>	<i>L'isotherme d'adsorption</i>	22
<i>Figure I.17</i>	<i>Isotherme d'adsorption de Langmuir</i>	24
<i>Figure I.18</i>	<i>Isothermes d'adsorption de Freundlich</i>	25

Chapitre II: généralités sur charbon actif

<i>Figure II.1</i>	<i>Formation du charbon</i>	30
--------------------	-----------------------------	----

Figure II.2	<i>Charbon actif en poudre</i>	31
Figure II.3	<i>Charbon actif en grain</i>	31
Figure II.4	<i>Charbon actif en tissu</i>	31
Figure II.5	<i>Les différentes étapes de fabrication de charbon actif</i>	36
Figure II.6	<i>Une feuille de graphène</i>	37
Figure II.7	<i>Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif</i>	38
Figure II.8	<i>structure poreuse du charbon actif</i>	39
Figure II.9	<i>Représentation schématique de la surface d'un charbon actif</i>	41
Figure II.10	<i>Structure des fonctions de surface acides sur le CA</i>	42
Figure II.11	<i>Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif</i>	42
Figure II.12	<i>Les principaux constituants d'orange</i>	45

Partie expérimentale

Chapitre I : Préparation et Caractérisation de charbon actif

Figure I.1	<i>Ecorce d'orange</i>	47
Figure I.2	<i>Protocole de l'activation et la préparation du charbon actif</i>	48
Figure I.3	<i>Spectre IR de charbon actif CAO_H</i>	51
Figure I.4	<i>Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans</i>	52
Figure I.5	<i>Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif préparé</i>	53

Figure I.6	<i>Schéma d'un spectrophotomètre</i>	54
Figure I.7	<i>Courbe d'étalonnage de BM au maximum d'absorption</i>	57
Figure I.8	<i>Courbe d'étalonnage de RC au maximum d'absorption</i>	58
Chapitre II : étude de l'adsorption des colorants		
Figure II.1	<i>Dispositif Expérimental de l'adsorption des colorants</i>	60
Figure II.2	<i>Cinétique d'adsorption du RC sur charbon actif</i>	61
Figure II.3	<i>Cinétique d'adsorption du BM sur charbon actif</i>	61
Figure II.4	<i>Effet de PH sur l'adsorption de BM sur charbon actif</i>	63
Figure II.5	<i>Effet de PH sur l'adsorption de RC sur charbon actif</i>	63
Figure II.6	<i>Effet de la température sur la fixation du RC sur charbon actif</i>	64
Figure II.7	<i>Effet de la température sur la fixation du BM sur charbon actif</i>	64
Figure II.8	<i>Effet de la masse de Charbon actif sur l'adsorption du BM</i>	65
Figure II.9	<i>Effet de la masse de Charbon actif sur l'adsorption du RC</i>	65
Figure II.10	<i>Effet de la concentration initiale sur la sur l'élimination du RC</i>	66
Figure II.11	<i>Effet de la concentration initiale sur la sur l'élimination du BM</i>	66
Figure II.12	<i>Isothermes d'adsorption de RC par charbon actif</i>	68
Figure II.13	<i>Isothermes d'adsorption de BM par charbon actif</i>	68

figure II.14	<i>Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich de RC</i>	69
Figure II.15	<i>Isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich de BM</i>	70
Figure II.16	<i>Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de RC</i>	71
Figure II.17	<i>Isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir de BM</i>	71
Figure II.18	<i>Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de BM</i>	73
Figure II.19	<i>Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de RC</i>	73
Figure II.20	<i>Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de RC</i>	74
Figure II.21	<i>Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de RC</i>	75
Figure II.22	<i>Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le RC</i>	76
Figure II.23	<i>Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM</i>	77

Introduction générale

Introduction Générale

Notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide est le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industriel et des secteurs domestiques qui consomment 70, 22 et 8% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, ce sont les colorants, une fois ils dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradé [2,3] donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants en mettant en place une moyenne de traitement adaptée comme une unité de décoloration.

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 ... [4].

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 [5]. 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.

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

La valorisation des résidus d'agriculture, sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement. Tous les matériaux bon marché tels que les déchets de la biomasse : peau de pomme [6], les

noyaux des dattes , les noyaux d'olives , les noyaux de pêche , les épis de maïs, les grains de café et le marc de café, les déchets de thé, la bagasse , la coquille de noix de coco et les noyaux d'abricot [7] avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial [8].

L'objectif de notre étude a pour but de préparer de charbon actif à partir d'un déchet de l'agriculture (écorce d'orange) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

➤ Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur la pollution de l'eau ainsi qu'une généralité sur les colorants textiles, classification, application et les procédés d'élimination des colorants. Ensuite une généralité sur les phénomènes d'adsorption.

➤ Le deuxième chapitre est consacré à la description de charbon actif, leur origine, leurs Propriétés physico-chimiques ainsi que les méthodes de préparation de charbon actif et les applications du charbon actif.

➤ L'étude expérimentale de l'adsorption des colorants (Bleu de Méthylène et Rouge Congo) sur le charbon actif synthétisé fera l'objet du troisième chapitre. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant, la température, et la concentration du milieu. Ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

Partie théorique

chapitre I

les colorants et la pollution des eaux

I.1 Définition de la pollution

La pollution est une dégradation de l'environnement par l'introduction dans l'air, l'eau ou le sol de matières n'étant pas présentes naturellement dans le milieu. Elle entraîne une perturbation de l'écosystème dont les conséquences peuvent aller jusqu'à la migration ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter au changement.

I.2 Pollution de l'eau

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau qui a un effet nocif les êtres vivants la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. La pollution de l'eau peut aussi rendre l'eau inutilisable pour l'usage désiré [9].

I.3. Classification des termes concernant la pollution

On appelle pollution de l'eau toute modification de la composition de l'eau ayant un caractère gênant ou nuisible pour les usages humains. Cette modification peut être causée par l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère. On peut utiliser divers critères de classification, reposant sur l'origine, la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères[10]..

I.3.1. Classification selon le type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

➤ Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution nucléaire (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [10]..

➤ **Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

➤ **Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [10].

I.3.2. Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

✓ **Pollution domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [10].

✓ **Pollution urbaine**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout –à- l'égout » est une expression significative ; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques[10].

✓ **Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [10].

✓ **Pollution industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type

d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [11]. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

I.4 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou dispersant lui conférant la propriété de teindre. Cette propriété résulte d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre. Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués. Ces critères sont : la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes[12].

I.4.1 Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [13]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [14].

Exemples de structures de colorants :

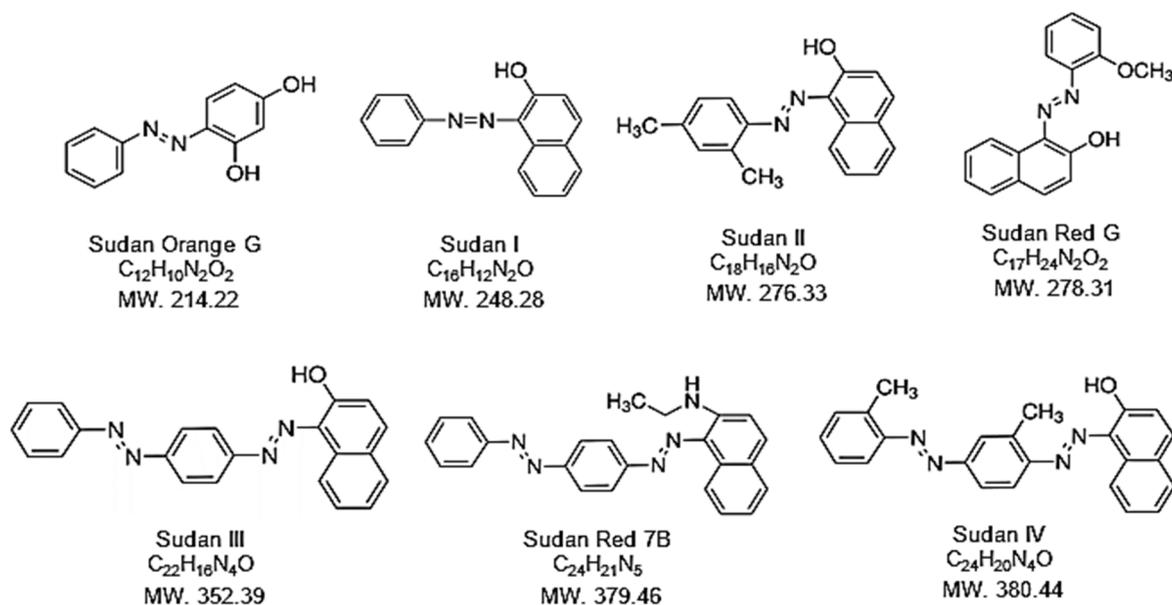


Figure I.1. Structures de colorants

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [15].

I.4.2 Classification des colorants

Depuis la découverte de la mauvéine par Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés ; on en dénombre aujourd'hui plus de 10000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique ; si cette classification présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier utilise plutôt la classification par domaine d'application. Le tableau I.1 présente les principaux groupes chromophores et auxochromes [16].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR ₂	Amine tertiaire
-CH=	Méthine	-NHR	Amine secondaire
-CR=			
-CH=NH	Azométhine	-NH ₂	Amine primaire
-CH=N-	Azométhine	-OH	hydroxyle
	N substitué		
-N=O	Nitroso	-OCH ₃	Méthoxyl
	Carbonyle	-I	Iodo
	Thiocarbonyle	-Br	Bromo
-NO ₂	Nitro	-Cl	Chloro
	Azoxy		

I.4.3. Classification chimique

Les colorants azoïques, anthraquinoniques, phtalocyanines et indigoïdes sont parmi les colorants les plus utilisés. D'autres types de colorants tels que les diphénylméthanés, les triphénylméthanés, les colorants polyméthiniques et les colorants du soufre sont aussi d'autres familles chimiques moins utilisés que les premiers.

a) Colorants azoïques : Ces colorants ont pour chromophore le groupe -N=N- suivant le nombre azo rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les poly azoïques.

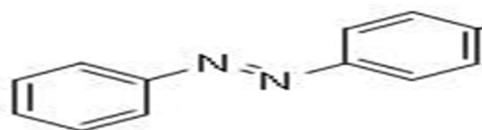


Figure I.2. Structure d'un colorant mono azoïque

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

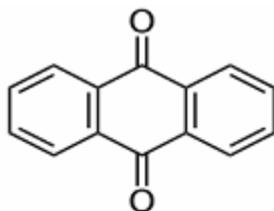


Figure I.3 : Structure d'un colorant anthraquinonique

c) Colorants indigoïdes : Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ces colorants peuvent être utilisés comme additifs dans les produits pharmaceutiques ainsi que dans les diagnostics médicaux.

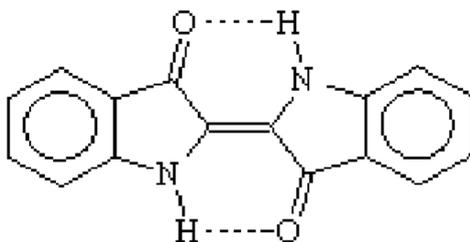


Figure I.4 : Structure d'un colorant indigoïde

d) Colorant Phtalocyanines : Ils ont une structure complexe basée sur un atome central. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre.

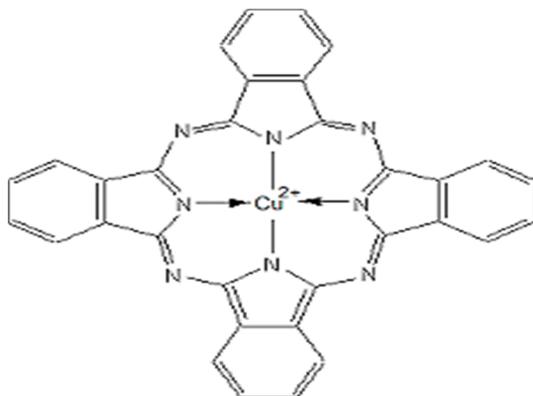


Figure I.5 : Structure d'un colorant Phtalocyanines

I.4.4. Classification tinctoriale

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

a) Colorant à mordant : Ce type de colorant contient généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, chrome, cobalt, cuivre, nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

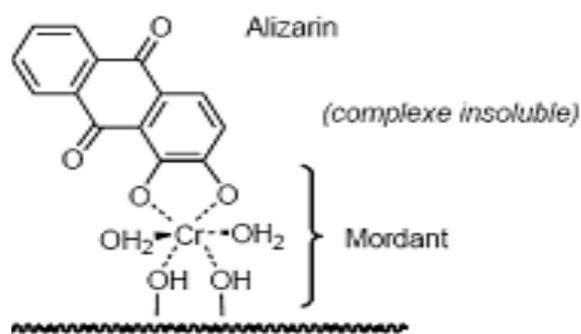


Figure I.6 : Structure d'un colorant à mordant

b) Colorants acides ou anioniques : Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, cette classe de colorants est la plus utilisée de nos jours.

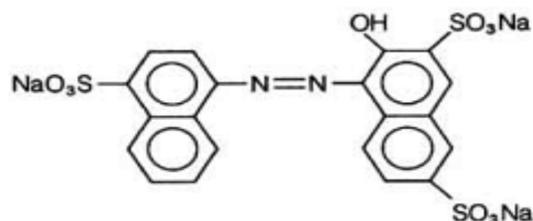


Figure I.7 : Structure d'un colorant anionique

c) **Colorants basiques ou cationiques** : Ces colorants sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ces produits résistent mal à l'action de la lumière. De ce fait, ils ne sont pas utilisés pour la teinture des fibres naturelles.

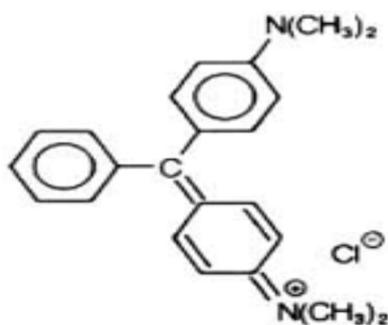


Figure I.8 : Structure d'un colorant cationique

d) **Colorants réactifs** : Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau.

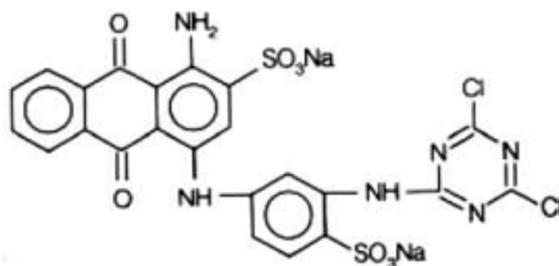


Figure I.9 : Structure d'un colorant réactif

e) **Colorants de cuve** : Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation.

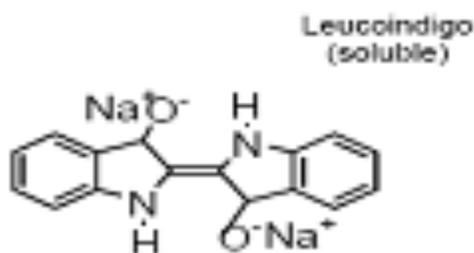


Figure I.10 : Structure d'un colorant de cuve

g) Colorants directs : Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant.

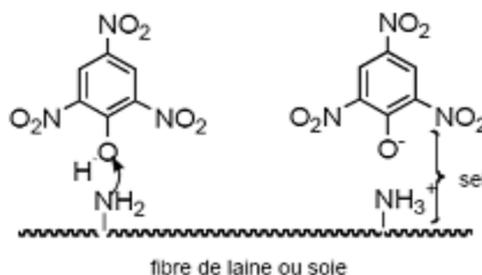


Figure I.11 : Structure d'un colorant direct

h) Colorants azoïques insolubles : Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions.

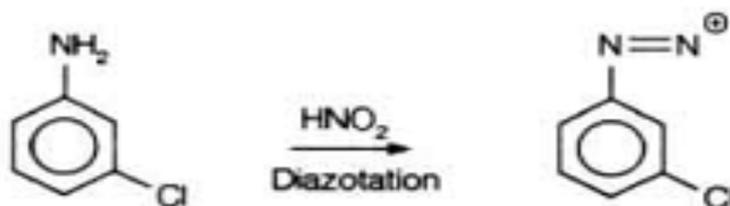


Figure I.12 : Structure d'un colorant azoïque insoluble

i) Pigment : Ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Ils sont utilisés en impression textile et en teinturerie.

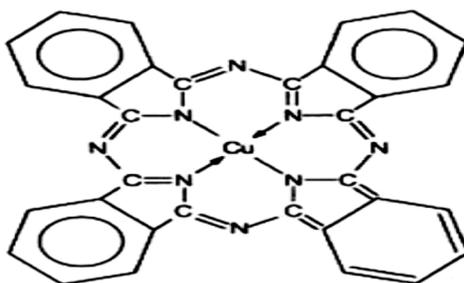


Figure I.13 : Structure d'un pigment

I.5. Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les prés colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques [16].

I.6. Aspect toxicologique

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les microorganismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

I.6.1 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [17]. 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 [18].

Des réactions allergiques, asthme quelque fois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes [19].

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie. 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 [20].

D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite. Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de Hépatomes 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 [21]. 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.

La granulomatosse pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et Parfumées plusieurs fois par jour pendant des années [22].

I.6.2.Toxicité sur les milieux aquatiques

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques [23].

➤ La fuchsine, en concentration supérieure à 1mg/l, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [24].

Les rejets des usines de teinturerie et de textile sont à l'origine de diverses pollutions. Telles que : l'augmentation de la DBO₅ et la DCO, diminuant la capacité de réparation des cours d'eau et retardant l'activité de photosynthèse [25].

I.6.3.Toxicité sur les poissons

Le poisson est un très bon modèle de l'essai de toxicité, non seulement parce qu'il est un bon indicateur des conditions générales des eaux, mais aussi parce qu'il est une source d'alimentation importante de l'homme.

Ainsi, l'analyse des données disponibles de la toxicité, par rapport au poisson, sur plus de 3000 produits commercialisés par des firmes membres de l'Association des colorants indiquent qu'environ 98% ont des valeurs de concentration létale CL50 supérieures à 1 mg/l, Concentration à laquelle la pollution colorée d'une rivière peut être observable. Les 2% restants se décomposent sur 27 structures chimiques différentes y compris 16 colorants basiques parmi lesquels 10 sont de type triphénylméthane [26]. Le colorant noir de luxanthol

G utilisé pour la teinture de la viscose, est déjà toxique pour de jeune Guppies à la concentration de 5 mg/l, mais ne le devient, pour le Hotu, qu'à partir de 75mg/l. Par contre, l'éosine, la fluorescine et l'auramine, très utilisées en hydrologie pour les essais de coloration, se sont montrées inoffensives pour la Truite et le Gardon en concentration jusqu'à 100 mg/l [27].

I.7.Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés chimiques et physico chimique :

I.7.1 Procédés chimiques

I.7.1.1 Les procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en oeuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nano filtration [28].

a) L'hypochlorite de sodium : L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque.

b) L'ozone : L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de

colorants ayant un double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [29].

c) Le peroxyde d'hydrogène : Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [30]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation.

I.7.1.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde [31].

a) Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [32].

b) Procédés d'oxydation avancée électrochimique : Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en oeuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques[33].

c) Procédés d'oxydation avancée photochimique : La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles[31].

I.7.2 Procédés physicochimiques

I.7.2.1 La coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels Fe^{+3} ou Al^{+3} [34]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en micro flocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine diméthylamine [35].

I.7.2.2 Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés, mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc... Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse. Parmi eux, l'ultrafiltration et nano filtration [36,37] sont des techniques efficaces pour l'élimination de toutes classes des colorants.

I.7.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [38].

I.7.2.4 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants

organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [39].

I.8 Propriétés des colorants étudiés

I.8.1 Bleu de méthylène

Le colorant de bleu de méthylène a été employé pour déterminer la surface spécifique des minéraux argileux pendant plusieurs décennies. La formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$, avec un poids moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. La figure (I.14. a) montre qu'à l'état aqueux, le bleu de méthylène est un colorant cationique, $C_{16}H_{18}ClN_3S$. La molécule de bleu de méthylène peut être considérée comme un volume prismatique de dimensions 17,0 Å x 7,6 Å x 3,25 Å. La surface projetée de la molécule, c'est-à-dire lorsque la molécule de Bleu de méthylène se trouve à plat sur sa plus grande face (Figure I.14. b) a donné 135 Å², 132 Å², et 130 Å². En général, on admet que la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène (ABM) est 130 Å² [40].

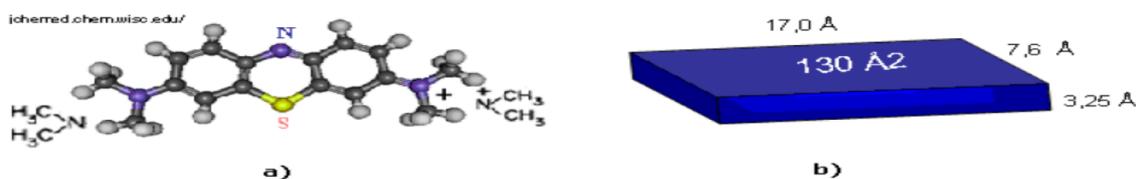
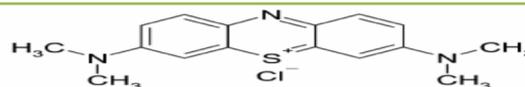


Figure I.14: Molécule de bleu de méthylène; a) Structure chimique b) Volume rectangulaire

Tableau I.2 : les caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène

Nom	Bleu de méthylène (BM)
Famille	Colorants basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3S$
Appellation chimique	3,7-bis-(diméthylamino) phénazathionium
Température de fusion	180 °C
Masse molaire (g/mol)	320 g/mol
λ_{max}	660nm
Forme physique	Poudre verte
pKa	2.6 , 11.2
Solubilité à 20°C	50 g/l et 0,14mol/l

Structure



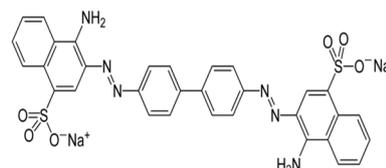
I.8.2 Rouge Congo

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique – qui n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité – et un indicateur de pH [41]. L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (I.3)

Tableau I.3 : Caractéristique chimique du Rouge Congo

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Azoïque
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire	696.66 g/mol
Dimensions (Å)	17.5x 5.0x2.8
λ_{max}	498 nm
Solubilité dans l'eau	25 g/l à 20°C
PKa	4
Température de fusion	> 360°C

Structure



I.9 Définition de l'adsorption

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques [42]. La nature de la surface adsorbant va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces

adsorbants dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants selon la réaction suivante :



I.9.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [43]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [44].

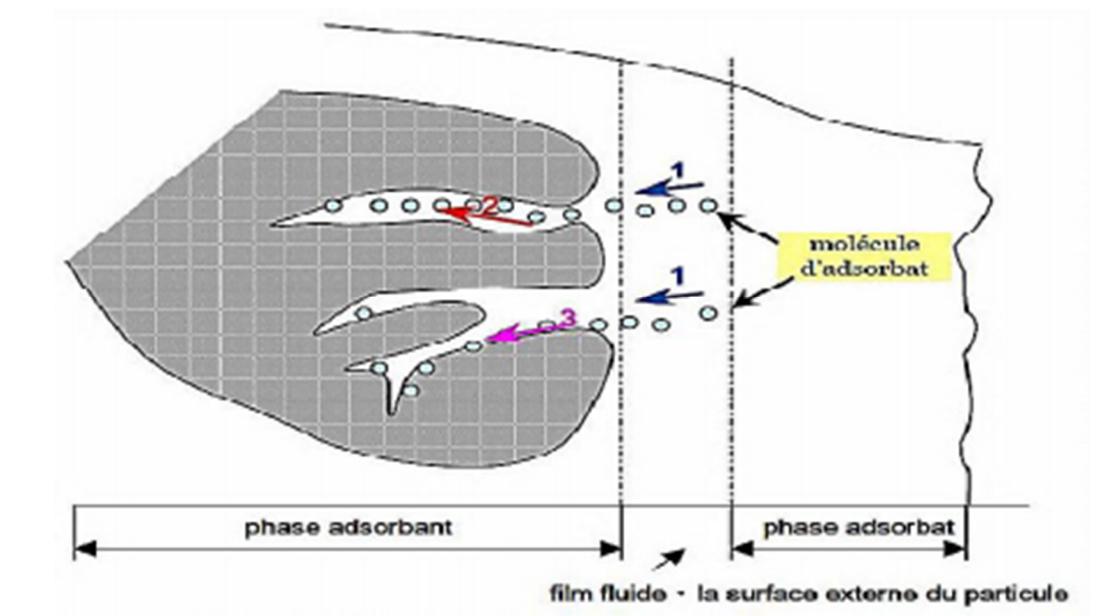


Figure I.15 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

I.9.2. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption.

I.9.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle résulte d'une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbé. Elle conduit à la formation, entre la surface du solide et les molécules adsorbées, de liaisons covalentes ou électrovalences du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées.

I.9.2.2.L'adsorption physique (ou physisorption)

Elle résulte des forces de Van Der Waals. La molécule adsorbée est fixée sur un site spécifique et peut se déplacer librement à l'interface. La physisorption est prédominante à de basses températures et est caractérisée par une énergie d'adsorption faible (la molécule adsorbée n'est pas donc fortement liée) [45].

Tableau I.4: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

I.9.3 Paramètres influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [46] :

a) La surface spécifique : Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible.

b) La nature d'adsorbant : Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre.

c) Le pH : Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. 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.

d) Polarité : Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

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

f) Porosité : La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

g) Nature de l'adsorbat : D'après la règle de Lundenius : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant [47].

I.9.4 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 3) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [48].

II.9.5 Les isothermes d'adsorption

II.9.5.1 Capacité d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétiques $Q_t = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes. En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C_0 et la concentration finale du soluté C . la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre q_e est donnée par l'équation suivante [49]:

$$Q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (2)$$

Avec :

Q_t : Quantité adsorbée (mg/ g)

V : Volume de la solution (l)

m : Masse d'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/ l)

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/ l)

I.9.5.2. Classification des isothermes 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. [50]

a) Les isothermes de types I : Sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbé.

b) Les isothermes de types II : Correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

c) Les isothermes de types III : Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé, et des interactions adsorbant-adsorbé relativement fortes. Les isothermes de types IV Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type II (adsorption forte, mais limitée).

d) Isothermes de types IV : Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

e) Les isothermes de types V : Représentent une forte interaction entre les adsorbés. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de méso pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

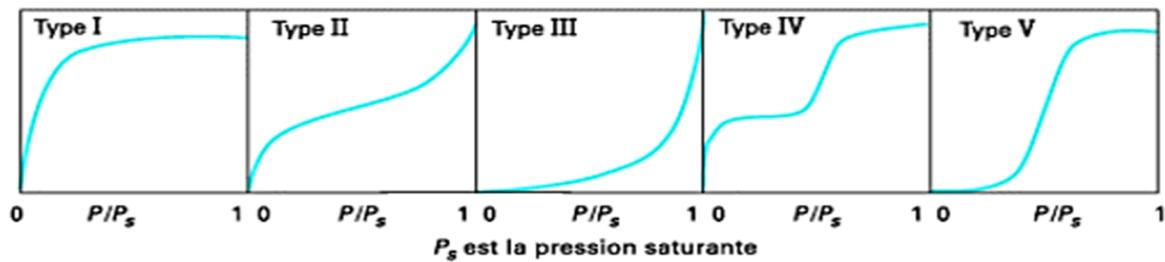


Figure I.16: L'isotherme d'adsorption

I.9.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbé dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les deux isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich ces modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches [51].

I.9.6.1 Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir permet de rendre compte d'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies. L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. La réaction d'adsorption est réversible. Il est décrit par l'expression suivante [52] :

$$Q_e = \frac{(Q_{\max} K_L C_e)}{(1 + K_L C_e)} \quad (3)$$

Avec :

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

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /l)

Q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/l)

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L \cdot Q_{\max} C_e} + \frac{1}{Q_{\max}} \quad (4)$$

En traçant graphiquement la fonction $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on doit obtenir une droite de pente $\frac{1}{K_L Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max}}$

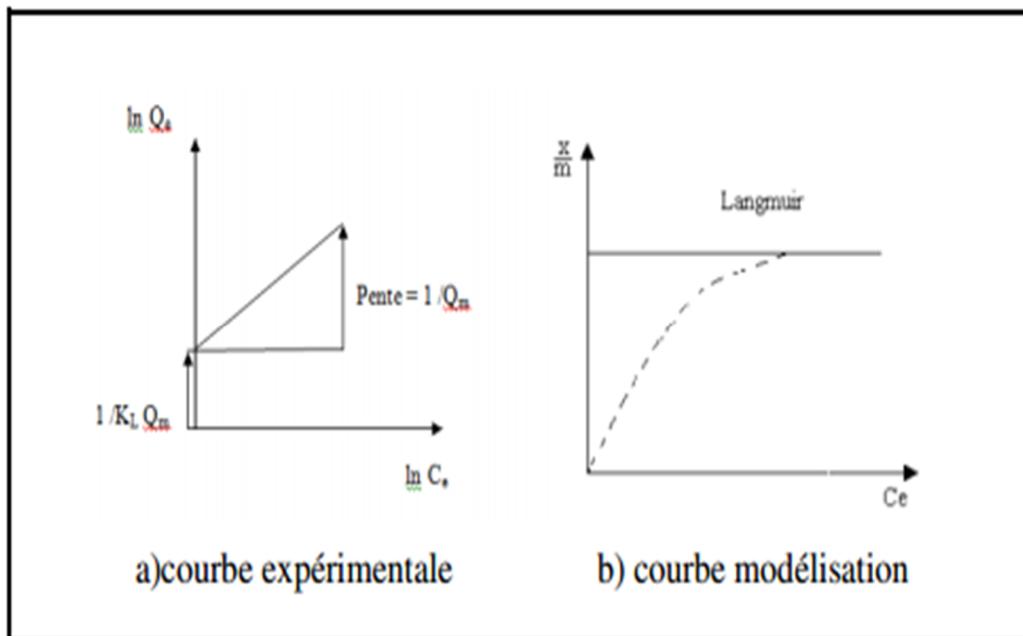


Figure I.17: Isotherme d'adsorption de Langmuir

I.9.6.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- ✓ Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- ✓ Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

Il est décrit par l'équation suivante [53]:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (5)$$

Avec :

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

K_f : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg /g) La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue Par passage en échelle logarithmique :

$$\ln Q_e = (1/n) \cdot \ln C_e + \ln K_f \quad (6)$$

En traçant $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$, L'ordonnée à l'origine $\ln K_f$.

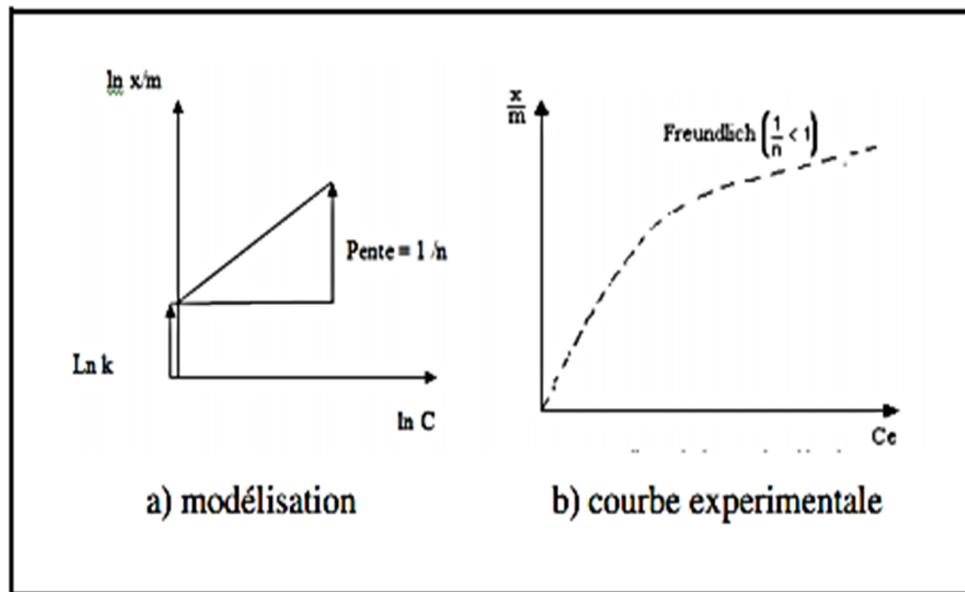


Figure I.18: Isothermes d'adsorption de Freundlich

I.9.7 Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Afin de quantifier les changements d'adsorption avec le temps et avoir une bonne connaissance du mécanisme d'adsorption, de nombreux modèles cinétiques sont utilisés pour décrire la fixation des colorants ou autres solutés sur divers matériaux naturels. Une grande majorité se base traditionnellement sur l'équation du premier ordre de Langergren [54]. Ce modèle, utilisé par de nombreux auteurs, est défini par la relation suivante :

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_1} + \frac{K_1}{Q_1} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (7)$$

Où : Q_1 est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par l'adsorbant en (mg.gr⁻¹).

Q_t est la quantité de soluté adsorbé par l'adsorbant à l'instant t en (mg.gr⁻¹).

K_1 est la constante de vitesse du premier ordre en (min⁻¹).

t est le temps de contact en (min).

Dans les soucis d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et Mckay [55] ont opté plutôt pour une équation de pseudo second ordre suggérée comme étant plus appropriée pour décrire un plus large ensemble de résultats d'adsorption.

En effet, Ces auteurs ont recensé 70 systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse, par ces auteurs, des données cinétiques des études rapportées dans la littérature révèle que le modèle cinétique de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordres inférieurs.

L'équation du modèle cinétique de second ordre se résume en la formule suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_2^2} + \frac{1}{Q_2} \cdot t \quad (8)$$

I.9.8. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre est développé par Ho et al. Ce modèle, supposant une vitesse d'adsorption proportionnelle au carré de la quantité adsorbée, s'écrit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (9)$$

Où K_2 représente la constante cinétique de pseudo-second-ordre (g/mg min) [56]. L'intégration de l'équation avec les conditions initiales, $Q_t = 0$ quand $t = 0$ donne l'équation suivante

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

I.9.9 Etude thermodynamique

L'effet de la température sur le procédé de bio sorption ainsi que sa spontanéité peuvent être décrits par plusieurs paramètres thermodynamiques à savoir la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0), la variation de l'enthalpie (ΔH^0) et la variation de l'entropie (ΔS^0). Ces paramètres thermodynamiques sont calculés en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (10)$$

Energie libre :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (11)$$

T : La température absolue (K),

R : La constante universelle des gaz parfaits (mol/ j K).

$$\text{Enthalpie et entropie : } \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (12)$$

L'équation de l'énergie libre est l'équation de Van't Hoff ; elle permet d'évaluer respectivement l'enthalpie ΔH^0 et l'entropie ΔS^0 d'un système thermodynamique à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite représentant $\Delta G^0 = f(T)$.

Les relations peuvent être regroupées en une seule relation [57], soit :

$$\ln \frac{Q_e}{C_e} = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{RT} \quad (13)$$

I.9 L'adsorbant

Les problèmes de pollution générés le déversement des déchets contenant des solvants organiques dans l'environnement ont conduit à l'élaboration de nouveaux matériaux fixateurs, qui utilisés comme adsorbants parmi ces derniers, On s'intéresse à un nouveau matériau natal bien connu, il porte plusieurs appellations à savoir: kieselguhr, diatomite, farine fossile, tripoli et farine de diatomée.

I.9.1 Principaux types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau(I.5).

Tableau. I.5: caractéristiques des principaux adsorbants industriels [58].

Adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille de pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.1 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.9. 1.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m²/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus [59].

I.9.1.2 Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

a) L'argile : Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes.

b) La zéolithe : Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO₄ et AlO₄, de formule globale (AlO₂M, nSiO₂) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m² /g mais, ils présentent une bonne sélectivité [60].

c) L'alumine activée : Les aluminés activés sont obtenus par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium Al(OH)₃ qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5 H₂O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les aluminés activés sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300m²/g .

d) Le gel de silice : Les gels de silice sont préparés à partir de Si(OH)₄ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice :

les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m² /g [61].

chapitre II

Généralité sur le charbon actif

II.1 Introduction

Les premières utilisations de charbon actif ont été décrites bien avant 1550 ans avant J.C. sur un papyrus égyptien et bien plus tard vers 400 ans avant J.C. par Hippocrate, principalement pour un usage médicinal. Au XVIIIème siècle, les « charbons actifs » issus de sang, de bois et d'os étaient employés pour la purification des liquides par filtration ou sédimentation. Ces matériaux carbonés étaient les précurseurs d'adsorbants et étaient exclusivement sous forme de poudre. Au début du XIXème siècle, les propriétés décolorantes de la poudre d'os calciné sont utilisées dans l'industrie sucrière.

Au début du XXième siècle, les premiers procédés ont été développés pour produire à l'échelle industrielle du charbon actif répondant aux exigences des applications visées. Ainsi, les méthodes de fabrication s'améliorent et certains procédés sont mis au point pour augmenter les performances de ces matériaux : activation par vapeur d'eau [62] et activation chimique [63].

Durant la première guerre mondiale, l'activation par vapeur d'eau de charbon issu de noix de coco a été appliquée aux Etats-Unis pour fabriquer des filtres de masques à gaz.

Une compagnie américaine réussit par la suite à produire du charbon actif en grain à hautes performances mécaniques. C'est le départ d'une utilisation industrielle en continu.

De nombreux progrès ont été obtenus sur l'optimisation de ces matériaux carbonés, aussi bien au niveau de leur fabrication (origine, contrôle de la taille des pores, mise en forme) que de leur régénération.

II.2 Définition Charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant [64,65] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif [66]. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activée physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

II.3. Origine de charbon

Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de débris végétaux dans un environnement de type tourbière provoque une modification graduelle des conditions de température, de pression et d'oxydo-réduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à la formation de composés de plus en plus riches en carbone : la tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'anhracite (> 90 %) (Figure II.1). La formation des plus importants gisements de charbon commença au carbonifère, environ de -360 à -295 Ma. Dans son appellation courante, le terme désigne généralement la houille. Autrefois, il était appelé charbon de terre en opposition au charbon de bois.

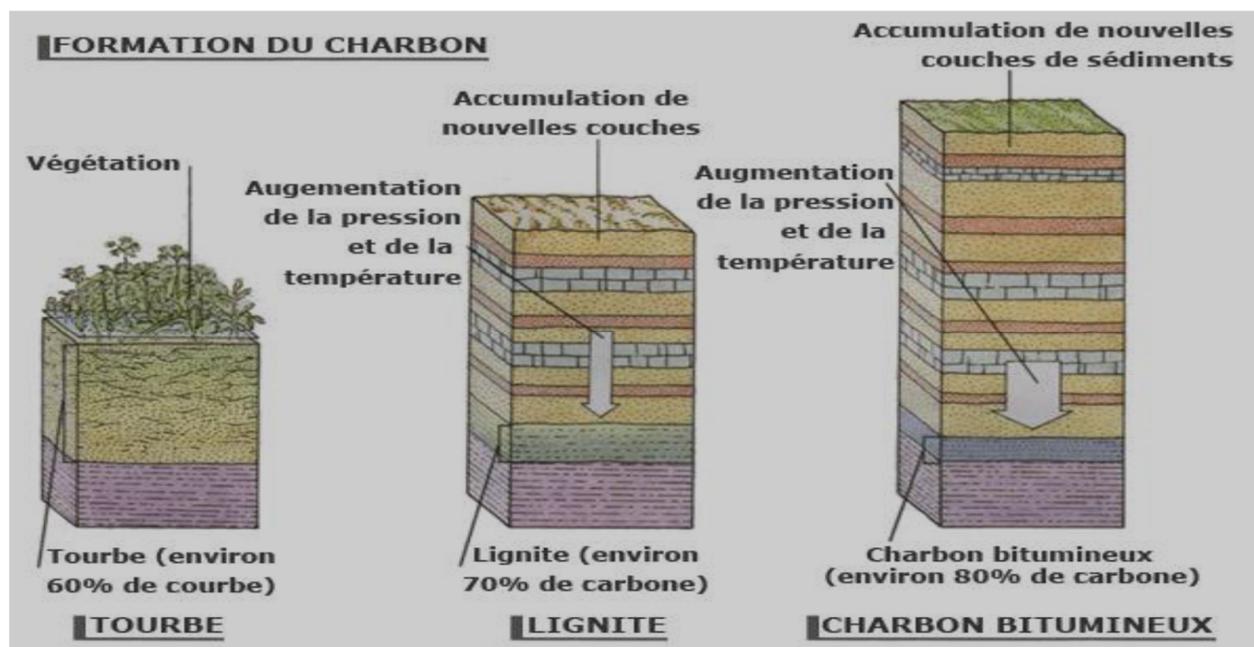


Figure II.1 : Formation du charbon [67]

II.4 Différents formes des charbons actifs

L'utilisation du charbon actif est de plus en plus variée (purification, dépollution, décoloration, désodorisation, récupération, catalyse, protection, extraction...). A la diversité des applications répond la diversité des charbons actifs. En fonction des contextes d'applications envisagées et de la granulométrie, on distingue : les charbons actifs en poudre (CAP), les charbons actifs en grains (CAG) les charbons actifs en billes (CAB) et les charbons actifs en tissu (CAT).

II.4.1 .Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 μm . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides.



Figure II.2 : Charbon actif en poudre

a) Avantages du charbon actif

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

b) Inconvénients du charbon actif le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.

- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/l [68].

II.4.2 Charbon actif en grain (CAG)

Le charbon actif en grain ou en granule CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granules de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granules utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique.



Figure II.3 : Charbon actif en grain

II.4.3 Charbon actif en tissu

Le tissu de fibre de charbon actif est fait à partir du tissu de tricotage par la carbonisation et le lancement avec la grande superficie, du grand volume de pore et de certaine distribution de pore. Elle est employée couramment dans la reprise dissolvante, la purification d'air, le traitement à l'eau, le masque de gaz, la filtration de cigarette, le système nucléaire de purification de l'air, le filtre d'élimination de l'ozone, la protection de vaporisation d'essence pour la voiture, etc.



Figure II.4 : Charbon actif en tissu

II.5 Préparation de charbon actif

II.5.1. 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.

II.5.1. 1 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 [62,63], bagasse de canne à Sucre [69, 70]
- ✓ Paille et enveloppes de céréales exemple: blé et riz [71]
- ✓ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple: Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite [72, 73].

II.5.1.2 Origine animale

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

II.5.1.3 Origine minérale

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

II.5.2 La Pyrolyse

La pyrolyse ou la carbonisation est un craquage thermique sans produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en en trois principales phases dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires.

Une fraction de gaz non condensable ;(CO, CO₂, CH₄, C_nH_m.)

Une fraction de gaz condensable, elle-même séparée deux phases : une phase aqueuse et organique, les goudrons.

Une fraction de résidu solide : le char composé majoritairement carboné.

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des paramètres opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

D'après les études d'Elena Fernandez [74].

Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse [75].

✓ La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.

✓ La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s.

La pyrolyse est une étape nécessaire pour transformer la matière en carbone. Le charbon issu de la matière organique d'origine végétale est très caractéristique : c'est une matière fibreuse qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par la matière organique.

Pour être transformée en charbon active, la matière organique d'origine végétale doit être débarrassée de tous ces pores. Pour cela, on chauffe à de très haute température entre 400 et 1000°C. La matière organique est détruite et on obtient un squelette carbone qui lui possède des propriétés particulières.

II.6 L'Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse des matériaux. On peut distinguer deux voies d'activation: Une activation physique et une activation chimique.

II.6.1 Activation physique

Au cours de ce procédé la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850 -1100° C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou le mélange de ces deux [76] ont comparé l'activation du noyau de pêche et du bois d'eucalyptus, la vapeur d'eau et du CO₂. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise à la fois le développement des micros et des méso pores tandis que le CO₂ favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO₂ et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation. L'échelle industrielle. Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

II.6.2 Activation chimique

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau traité préalablement est imprégné dans l'agent activant puis pyrolyse sous atmosphère inerte. Les agents utilisés sont : H₃PO₄ [77], ZnCl₂ [78], KOH [79, 80], H₂SO₄ etc.

La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux températures usuelles d'activation physique.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique ; ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en terme de volume poreux, de répartition de taille de pore et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit active ne sont pas aisés ;

les caractéristiques chimiques et texturales des charbons actifs chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés.

Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activants sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le produit final [81] ont montré que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques H_3PO_4 et $ZnCl_2$.

II.6.3. Comparaison des deux procédés d'activation

L'activation chimique apparaît être plus une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

La synthèse de charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que l'activation physique nécessite deux étapes distinctes de carbonisation et d'activation.

Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un coût énergétique plus important. Par contre, avec l'activation chimique le rendement de charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée.

L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. À partir de ce qui a été détaillé précédemment, nous optons pour la fabrication de nos charbons actifs le procédé d'activation chimique.

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le tableau qui suit :

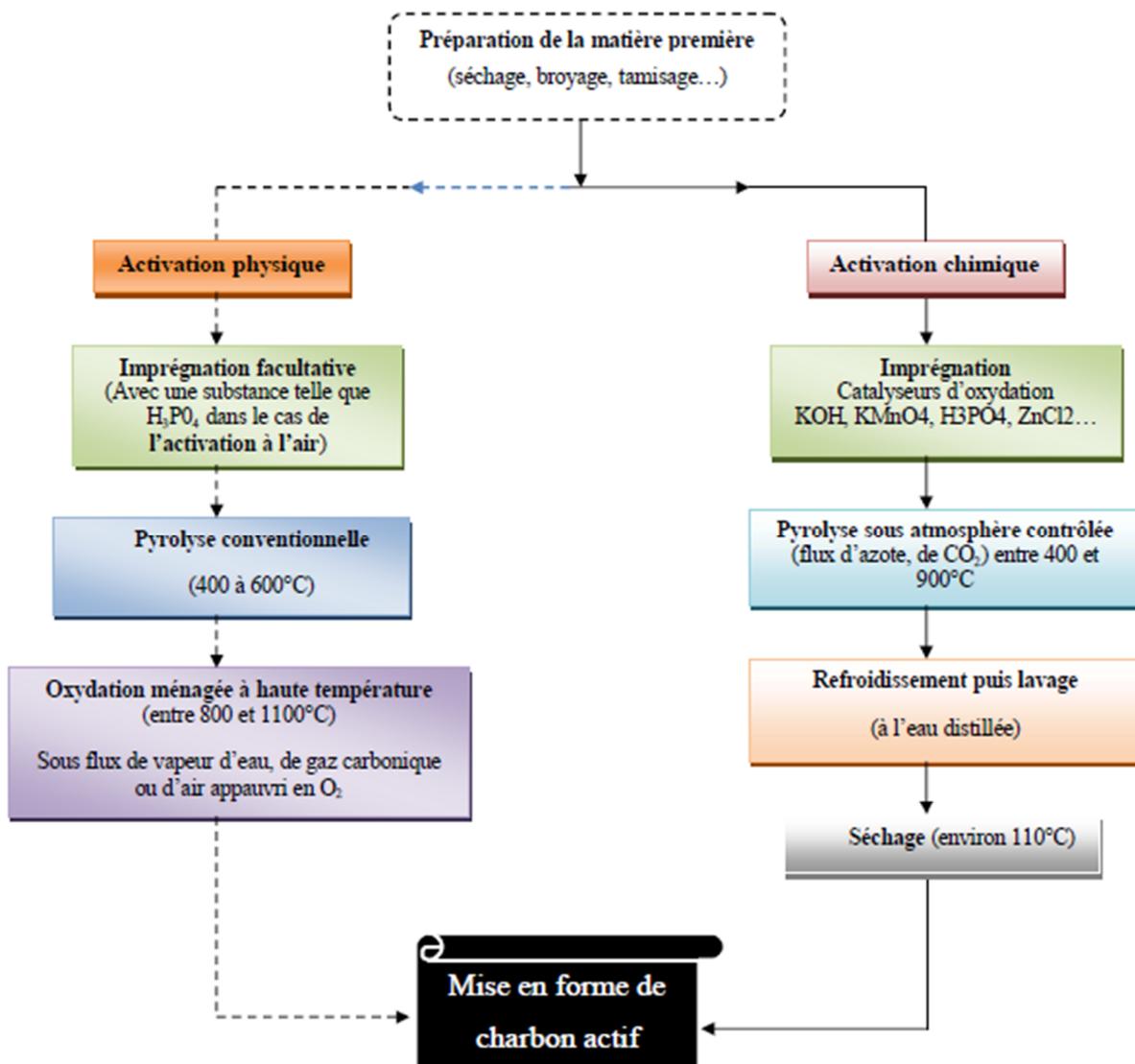


Figure II.5 : Les différentes étapes de fabrication de charbon actif

II.7. Propriétés physico-chimiques et caractérisation

- ✓ La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m². Il est hydrophobe. L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides. Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante.
- ✓ Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

- ✓ Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale.

II.8. Caractéristiques du charbon actif

La capacité d'adsorption des charbons est évaluée à partir de certains paramètres intrinsèques. Ce sont en général la teneur en cendre, les groupes fonctionnels à la surface, la porosité et la surface spécifique.

II.8.1. Structure

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène [82].

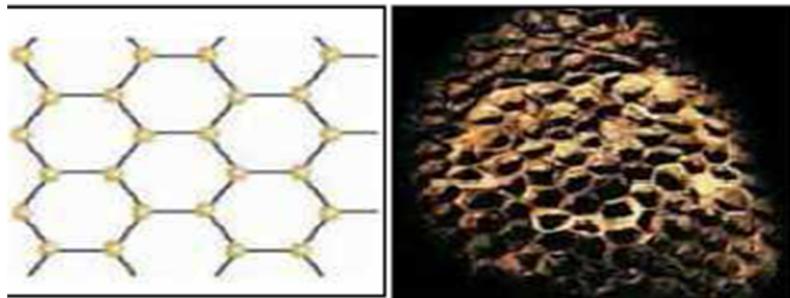


Figure II.6 : Une feuille de graphène [83]

Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure II.6). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (Figure II.7) [84].

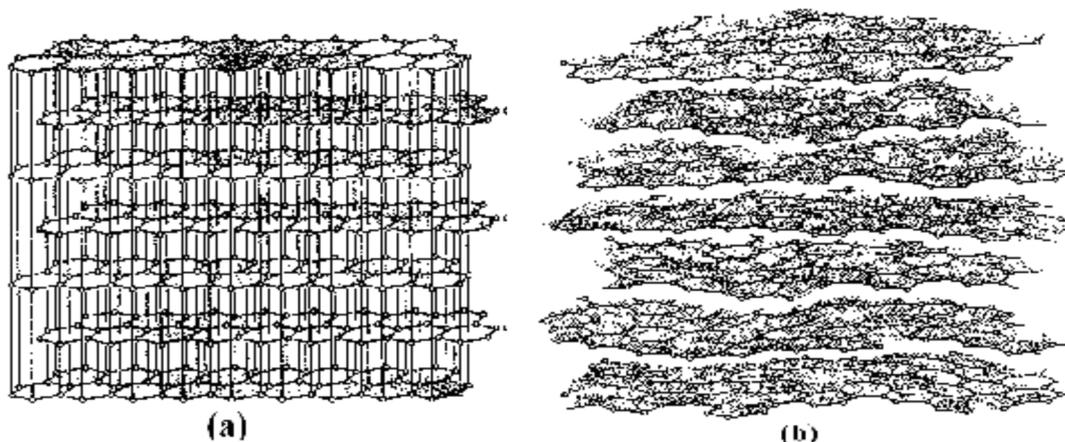


Figure II.7: Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif [85].

II.8.2 Le volume poreux et la taille des pores

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide.

Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant [86].

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Tableau II.1 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
<i>macropores</i>	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
<i>mésopores</i>	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
<i>micropores</i>	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

a) Les macros pores : Agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas important quand à leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très important sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les micropores.

b) Les micropores : Constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.

c) Les méso pores : Qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille.

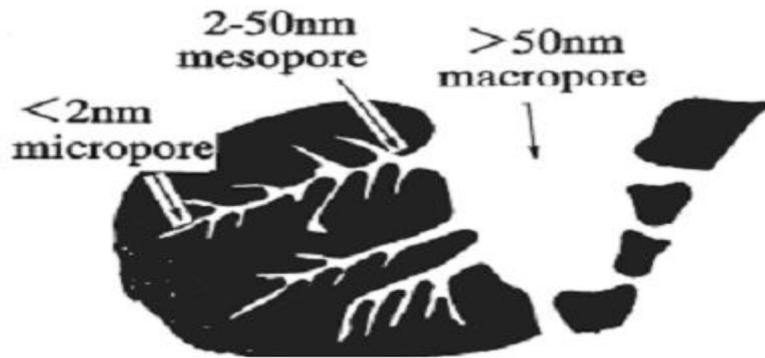


Figure II.8 : structure poreuse du charbon actif.

II.8.3. Le taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, le taux de cendre est déterminé par la méthode décrite en littérature [87].

Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \times 100 \quad (14)$$

Où

M_1 : La masse initiale du CA utilisée en (g).

M_2 : La masse du creuset avant carbonisation en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

II.8.4. La distribution de la taille des pores

- La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption de composés organiques aromatiques. [88] ont démontré que la capacité d'adsorption dépend plus fortement de la structure poreuse que de la surface spécifique (BET). Ces résultats rendent compte clairement de l'influence de l'hétérogénéité de la surface du charbon.

II.8.4.1 La surface spécifique

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. [89].

Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{(p-p_0)V} = \frac{c-1}{V_m c} \cdot p/p_0 + \frac{1}{V_m c} \quad (15)$$

Avec c la constante B.E.T. qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide, V le volume adsorbé, V_m le volume de la monocouche.

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B.E.T., la surface spécifique (BET en $m^2 \cdot g^{-1}$) peut être calculée selon la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_M \cdot m} \quad (16)$$

Où V_m est le volume à la monocouche (cm^3), N le nombre d'Avogadro, σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2), V_M le volume molaire du gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), m la masse de l'échantillon analysée (g).

Il est nécessaire de distinguer la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure II. 9). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_0 et à la largeur L [90].

$$S_{mi} [m^2 \cdot g^{-1}] = \frac{2000 \cdot W_0 [cm^3 \cdot g^{-1}]}{L [nm]} \quad (17)$$

La deuxième est la surface non-microporeuse ou la surface externe S_e qui comprend les parois des méso pores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m^2/g environ [91].

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupement cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés.

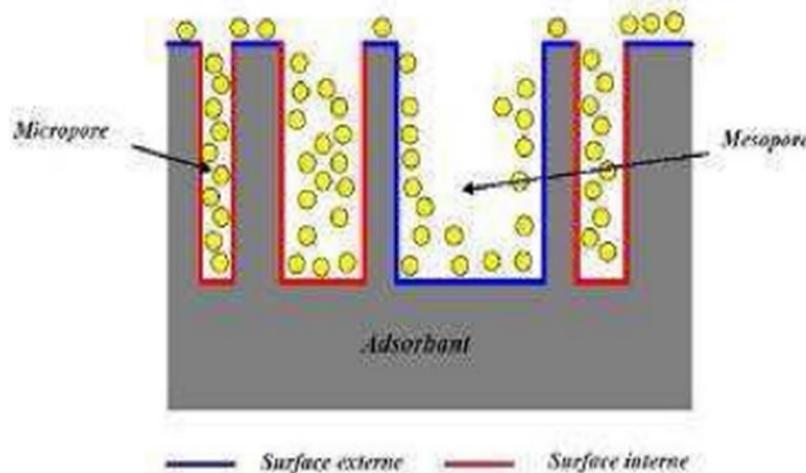


Figure II.9: Représentation de la surface interne et externe d'un charbon actif [92].

II.8.5. Les fonctions de surfaces

Un CA peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans un processus d'adsorption.

Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du CA peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le CA et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du CA vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires [93].

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un CA, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Selon Boehm [94] les fonctions acides de surface (Figure 6) sont l'acide carboxylique (a), l'anhydride carboxylique (b), et les fonctions lactone (c), phénol (d), carbonyle (e), quinone (f) et éther (xanthène) (g). Les groupements de surface

basiques identifiés dans la littérature jusqu'à présent sont le chromène (a), les pyrones et les graphèmes (b) (Figure 7).

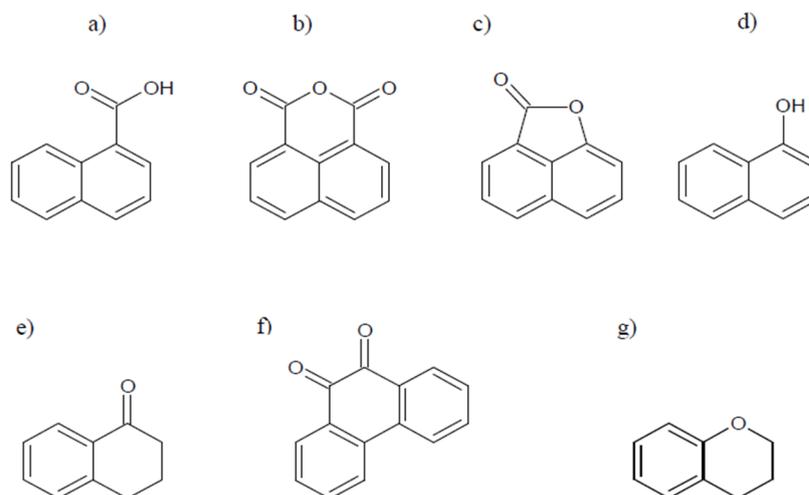


Figure II.10 : Structure des fonctions de surface acides sur le CA [95].

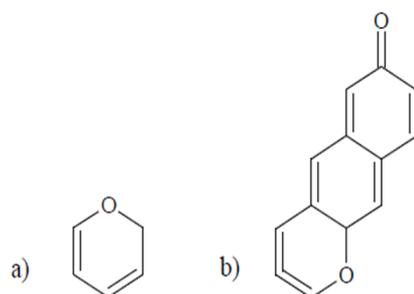


Figure II.11 : Structure des fonctions de surface basiques sur le charbon actif [96].

➤ **Méthode de Boehm** : détermination des fonctions de surface

L'identification et la quantification des fonctions de surface d'un charbon actif peuvent être réalisées par la méthode de Boehm [97]. Cette dernière est basée sur une titration acidimétrique. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3), carbonate de disodium (Na_2CO_3) et hydroxyde de sodium (NaOH) de forces basiques croissantes. L'hydroxyde de sodium (NaOH) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques et l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) neutralise uniquement les groupements carboxyliques. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl [98].

II.8.6 Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbés par un gramme de charbon actif, lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607 , LAS2752) . Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores)[99].

II.9. Adsorption sur charbons actifs

L'adsorption est un processus où un solide est employé pour enlever une substance soluble de l'eau. Dans ce processus, le charbon actif est le solide. Le charbon actif est produit spécifiquement pour couvrir une surface interne très grande (entre 500 et 1500 m^2/g). Cette grande surface rend le charbon actif idéal pour l'adsorption [100]. Il existe deux formes de charbons actifs: le charbon actif en poudre (PAC) et le charbon actif granulaire (GAC) [101]. Le GAC est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau, il peut adsorber les substances solubles suivantes :

- Adsorption des substances organiques et non polaires comme les huiles minérales, les BTEX, les poly-hydrocarbures aromatiques (PACs), les phénols (chlorure)
- Adsorption de substances halogénées : I, Br., Cl, H et F
- Odeur
- Goût
- Levures
- Divers produits de fermentation
- Substances non polaires (non solubles dans l'eau)

II.10 Les applications du charbon actif

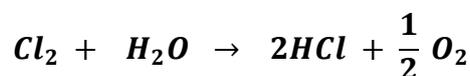
Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines.

- ✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous ou non dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle) : exemple les substances qui

donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

- ✓ Le traitement des eaux résiduelles industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- ✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- ✓ L'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès. Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation [102].

II.11 Origine des matériaux

II.11.1 Origine des écorces d'orange

Dans le monde, les oranges comptent pour 75% dans tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé le test de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de différents polluants dans la présente étude. L'écorce d'orange se compose principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc. [103]. Dans la cellulose les groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle sont considérés comme accepteurs actifs pour les métaux. La modification chimique s'est montrée prometteuse en améliorant la capacité d'échange cationique due à l'augmentation des groupes fonctionnels [104]. Quoique le déchet d'orange ait été récemment utilisé comme adsorbant dans beaucoup d'études [105-107], les mécanismes de liaison de biomasse-métal ne sont pas bien maîtrisés. Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, des

modifications chimiques des déchets d'orange ont été effectuées pour déterminer indirectement les ligands de la biomasse responsable de la fixation du métal. Des essais de sorption, avec le déchet cru d'orange et chimiquement modifié, en combinaison avec les études FTIR spectrométriques ont été effectués pour étudier les groupes fonctionnels participants dans la bio-sorption [108]. A ce jour un nombre réduit d'études ont été menées pour illustrer l'efficacité d'élimination des traces de polluants organiques ou inorganiques par les peaux ou les épiluchures d'orange.

II.11.2 Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique de l'orange est constituée de l'extérieur vers l'intérieur de [109] (voir figure II.13) :

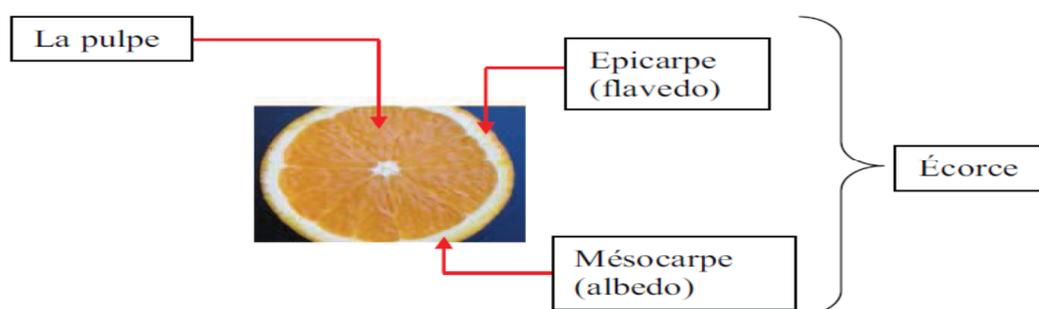


Figure II.12 : Les principaux constituants d'orange [110]

- L'écorce constituée de deux parties :
 1. **L'épicarpe**: c'est la partie colorée appelée 'flavedo' elle représente 8 à 10 % du fruit, contient des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines etc.
 2. **Le mésocarpe**: le mésocarpe interne est appelé 'albedo'. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.
- **La pulpe**: c'est la partie comestible représentant 50 à 80% du fruit.

Partie expérimentale

chapitre I

Préparation et

Caractérisation du charbon actif

I.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le matériau adsorbant synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (écorces d'orange). Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons. Nous avons utilisé les techniques suivantes : la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à (IR). Les fonctions de surface, et l'indice d'iode ont été également déterminés.

Le choix des colorants étudiés Rouge Congo et Bleu de Méthylène répond aux critères suivants : leurs solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible, dans le but de comparaison de leurs adsorption, les colorants ont été choisis différemment au point de vue structure. Le BM est un colorant cationique, il appartient à la famille des Xanthines, le RC est colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques.

I.1.1 Matériels et produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de ce travail et dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques qui figurent dans le tableau ci après :

Tableau I.1 : Matériel et produits chimiques

Appareillages	verrerie	Produits chimiques
Agitateur « GFL 3015 »	Fioles jaugées	Acide phosphorique H_3PO_4 (1N)
Balance électrique	Verres de montre	Acide Chlorhydrique HCl
pH mètre « HANNA »	Entonnoirs.	Carbonate de sodum Na_2CO_3
Le spectrophotomètre UV/Visible	Erlenmeyers	Hydroxyde de sodium (NaOH)
Etuve	Béchers	Bicarbonate de sodium $NaHCO_3$
Four « Heraeus »	Creusé	Iode I_2
Centrifugeuse « SIGMA 203 »		Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$

I.2 Préparation du charbon actif

I.2.1 Choix des biomasses

Dans cette étude, le charbon actif est fabriqué à partir de biomasses issues des déchets agro-alimentaires, notamment les écorces d'orange. Nous avons choisi ces biomasses à cause de leur disponibilité et parce qu'elles ne sont pas destinées à une autre utilisation.



Figure I.1 : Ecorce d'orange

I.2.2. Activation

Les écorces d'orange ont été lavées abondamment à l'eau puis séchées à l'étuve à 50 °C pendant 48 heures, puis écrasées en petits morceaux. Ensuite ces morceaux entièrement imprégnés dans une solution d'acide phosphorique 1M contenue dans un érlenmeyer de 250 ml. Cette solution est portée à l'étuve, à 60°C pendant 96 heures. Après 96 heures, toute la solution a été évaporée et on procède à la carbonisation.

I.2.2 Carbonisation des écorces d'orange

Après ce traitement chimique, la pyrolyse des écorces d'orange a été réalisée à l'aide d'un four électrique de type Heraeus. Elle est effectuée à l'abri de l'air à des températures allant de 450°C pour la carbonisation avec un palier de 2 heures. Le temps de carbonisation est compté à partir du moment où la température de four est rétablie à 450°C après introduction de l'échantillon. Après la calcination, le charbon activé obtenu est refroidi dans un dessiccateur, broyé et tamisé à 250 micromètre (taille des mailles = 0,25mm) et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude puis le charbon est mis avec une solution NaHCO_3 (0,1M) sous agitation pendant 24h puis lavé pour éliminer toute trace d'activateur. Le charbon actif obtenu est séché à l'étuve à 105°C, pendant 24 heures avant d'être conservé dans des flacons fermés. On a donc obtenu un charbon actif noté CAO.H.

Le procédé de préparation de charbon actif est présenté sur la figure 2

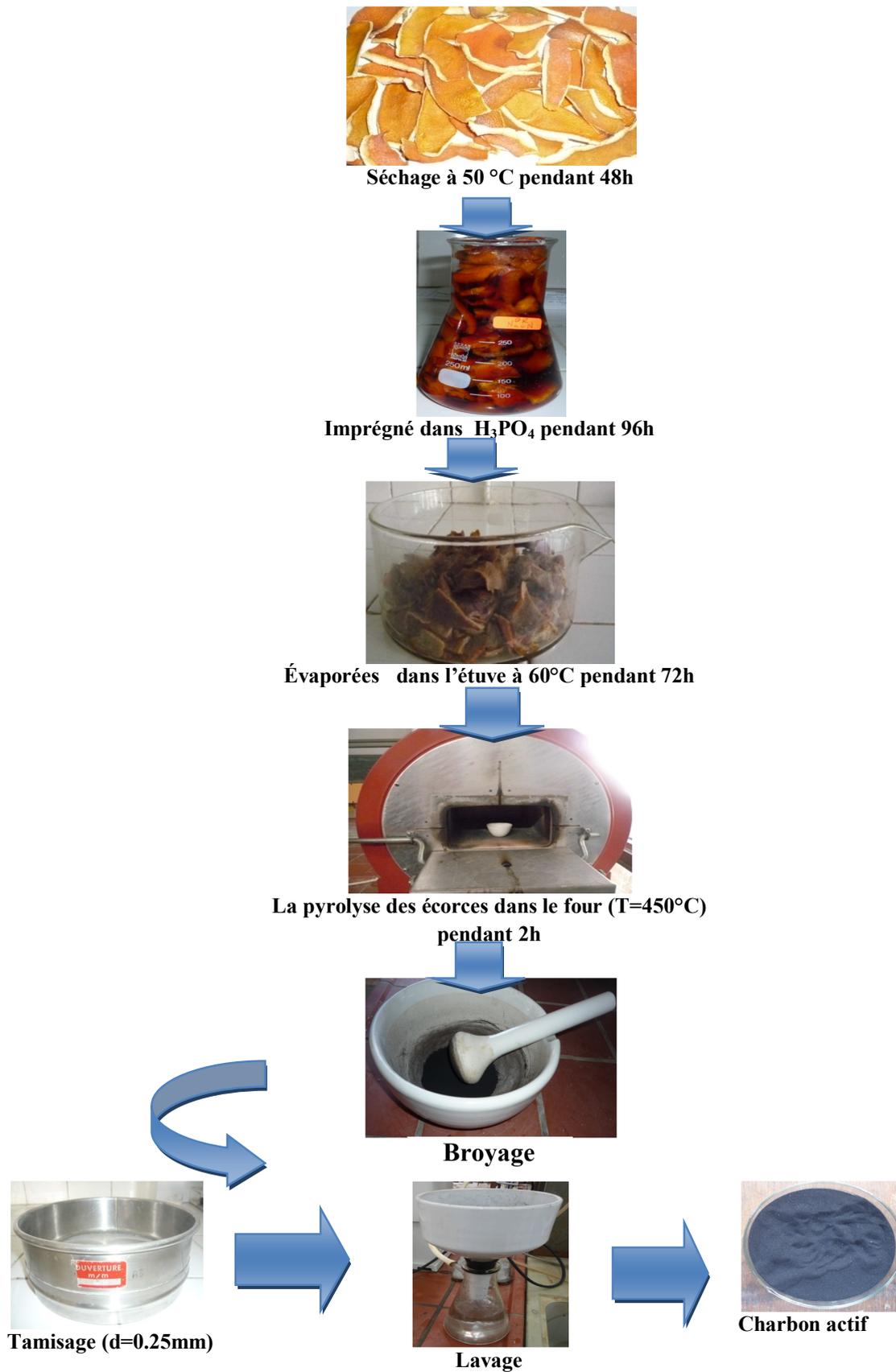


Figure I.2 : Protocole expérimentale sur l'activation et la préparation du charbon actif

I.3 Caractérisation de charbon actif

I.3.1 Indice d'iode

a) **Définition** : L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon actif. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N .

b) Protocole expérimentale

Dans un bécher de 100 ml, on pèse environ $m = 0,2$ g de charbon préalablement étuvé à 105°C pendant 24 h. On ajoute avec la pipette 20 ml de la solution d'iode 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 min. On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer. On titre progressivement le filtrat par une solution du thiosulfate de sodium jusqu'à la décoloration totale de la solution ; soit V_n le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire partir de l'équation de la réaction de l'iode sur le thiosulfate de sodium, on a déduit l'expression de la quantité d'iode adsorbée par le CA.



La quantité d'iode adsorbée (mg/g) est donné par la relation suivante:

$$Q_{I_2} = \frac{\left[C_0 - \frac{C_n \cdot V_n}{2V_{I_2}} \right] \cdot M_{I_2} \cdot V_{abs}}{m_{CA}} \quad (1)$$

V_n : Volume de thiosulfate de sodium (en ml)

C_n : Concentration de thiosulfate de sodium (0, 1mol /l)

C_0 : Concentration de la solution initiale d'iode (0,01mol/l)

V_{I_2} : Volume d'iode dosé (10ml)

M_{I_2} : Masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

V_{abs} : Volume d'adsorption (20ml)

m_{CA} : Masse de charbon actif (en g)

L'expérimentation a permis d'obtenir le résultat suivant

Tableau I.2: l'indice d'iode

Enchantions	Valeur de thiosulfate lue (ml)	Quantité d'iode adsorbée (mg/g)
CAOH	0, 1	368.65

I.3.2 Détermination des fonctions de surface

L'identification et la quantification des fonctions de surface de charbon actif à été réalisée par la méthode de Boehm dont le principe est décrit dans le chapitre I

I.3.2.1 Protocole expérimentale

Un volume de 100 ml de solution NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH et HCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) est introduit dans flacons avec une masse de 1g de Charbon actif. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 24 heures, à température ambiante. Les solutions sont ensuite filtrées, pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO_3 , Na_2CO_3 et NaOH ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$) en excès sont titrées par dosage en retour, par une solution HCl ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Pour le dosage des fonctions basiques, la solution de HCl en excès est titrée en retour par une solution de NaOH ($0,1 \text{ mol l}^{-1}$). Cette méthode permet également de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le résultat est exprimé en mmol.g^{-1} ou még.g^{-1} de matériau.

Les groupements carbonyles n'ont pas été déterminés, du fait que ces derniers sont rarement pris en compte dans la plupart des données rapportées dans la littérature concernant la chimie de surface des biosorbants. L'intégralité du protocole de Boehm figure en annexe I.1.

Le tableau.3 montre les résultats des teneurs en fonctions de surface de charbon actif étudié.

Tableau I.3 : Teneurs en fonctions superficielles de charbon actif

Fonctions	Fonction acides			Fonctions basiques
	Carboxyliques	Lactones	phénoliques	
Concentration (meq g^{-1})	0.863	0.045	0.015	0.894
Totale (meq g^{-1})	0.923			0.894

Le titrage de Boehm du matériau montre moins de groupes basiques que de groupes acides confirmant le caractère acide de CAO (total acide = 0.923). Ce dosage révèle donc que les fonctions prédominantes à la surface du charbon actif est de type acide.

I.3.3 Caractérisation par spectroscopie d'absorption infrarouge

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) afin d'identifier le plus complètement possible Les principales fonctions chimiques présentes à la surface de charbon actif. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type ALPHA-P BRUKER . L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 400–4000 cm^{-1} .

Le spectre Infrarouge obtenu est présenté ci-dessous

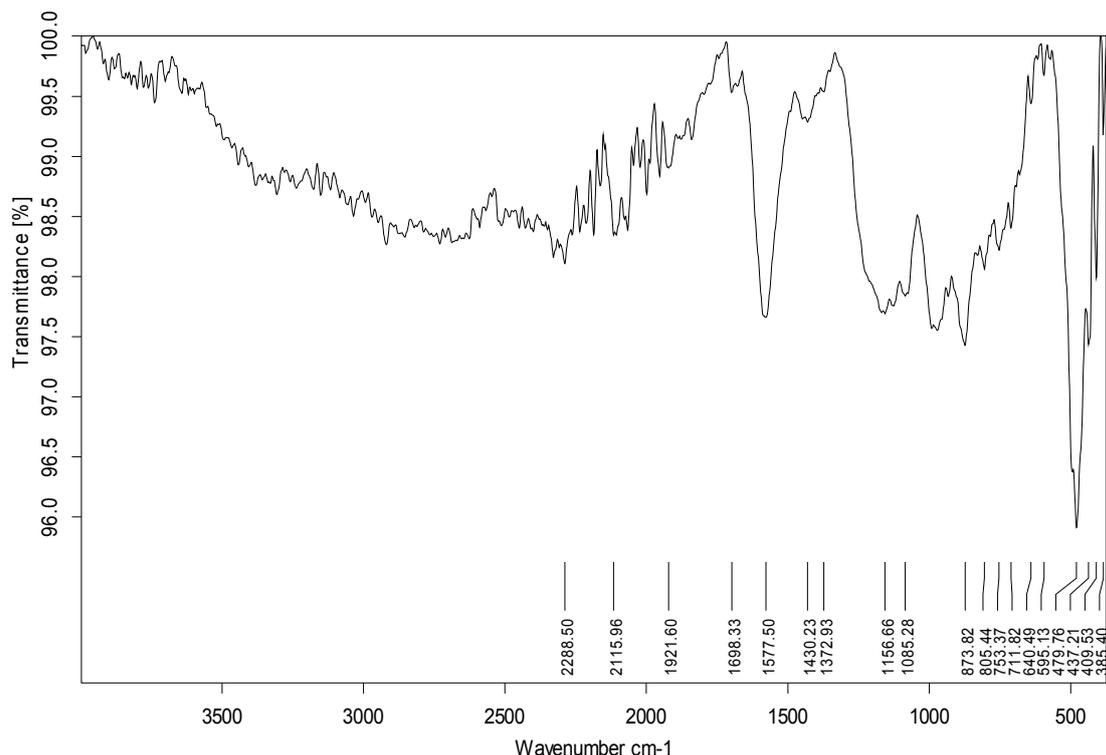


Figure I.3 : Spectre IR de charbon actif CAO

I.3.3.1 Interprétation des résultats

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance de charbon actif. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire. Ce résultat montre clairement que la valeur de l'indice d'iode est élevé de 368.65mg/g , ce la indique que le CAO est un matériau d'une microporosité moyenne.

Le spectre infra rouge présenté par la figure (3) possède les bandes d'absorptions suivantes :

- Une petite bande vers 1698,33 cm^{-1} représente les vibrations d'élongation C=O.
- Une forte bande à 1577,50 cm^{-1} due aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques.

- Les pics de 1430 à 1085cm^{-1} sont dus aux vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool.

I.3.4 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide, cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

On analyse l'échantillon par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [111]: $\lambda = 2d \sin \theta$ (2)

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181\text{Å}$).

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10° et 80° .

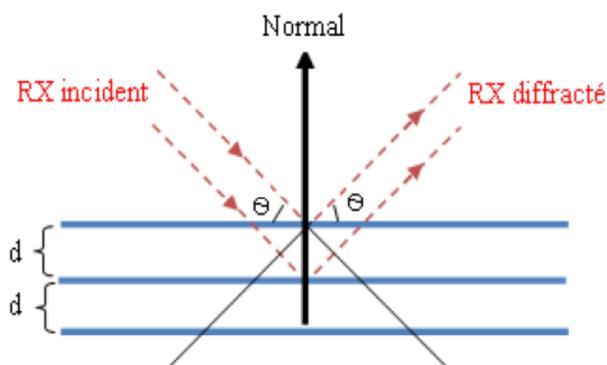


Figure I.4 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Les résultats de diffraction des rayons X du charbon actif est représenté sur la Figure suivant.

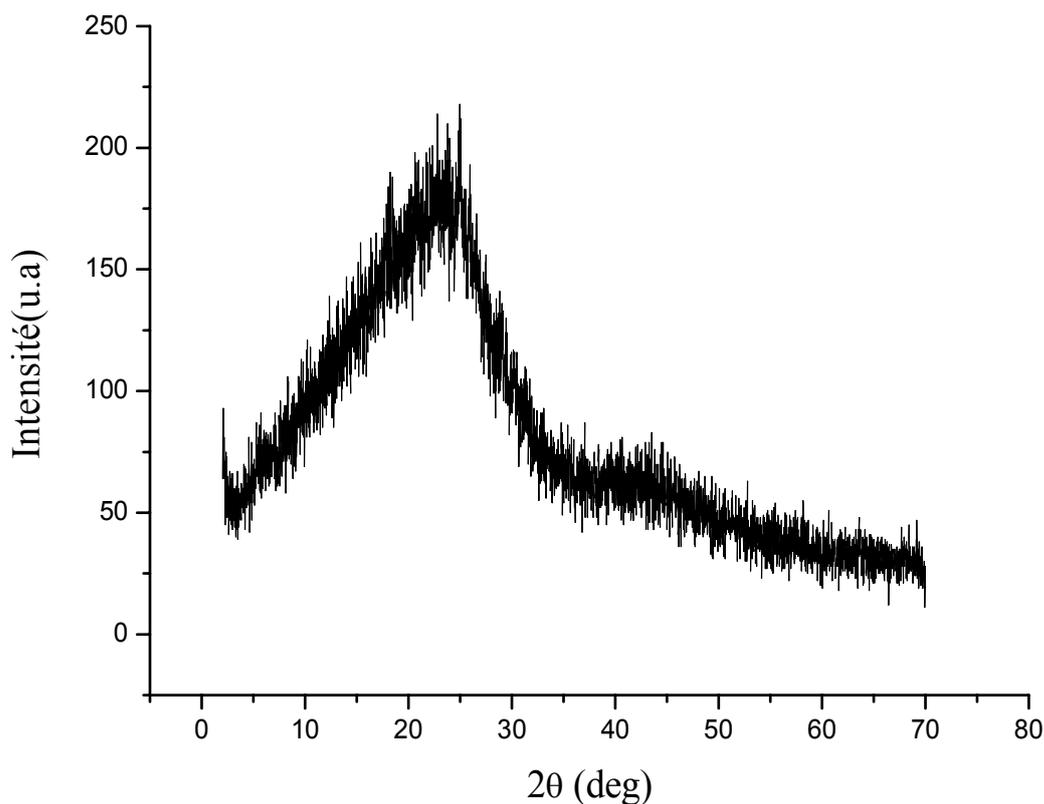


Figure I.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X du charbon actif préparé

III.3.2.1 Interprétation des résultats

La cristallinité du charbon actif préparé à partir de la peau d'orange a été caractérisée en utilisant le procédé de diffraction des rayons X. Comme le montre la figure 4, un pic de diffraction forts est émergé à $2\theta = 25^\circ$ correspond aux réflexions de plan (0 0 2) [112].ces pics est attribués à la présence du carbone / graphite. Le large pic DRX indique que le carbone est hautement amorphe.

I.4 Mode d'analyse

I.4.1 pH métrie

Les mesures du pH (plus précisément les ajustements) des différentes solutions des deux colorants ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre est de type «HANNA». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10.

I.4.2 Analyse par spectrophotométrie UV/Visible

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.

I.4.2.1 Les constituants de Le spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique avant ou après le système dispersif (Figure I.6).

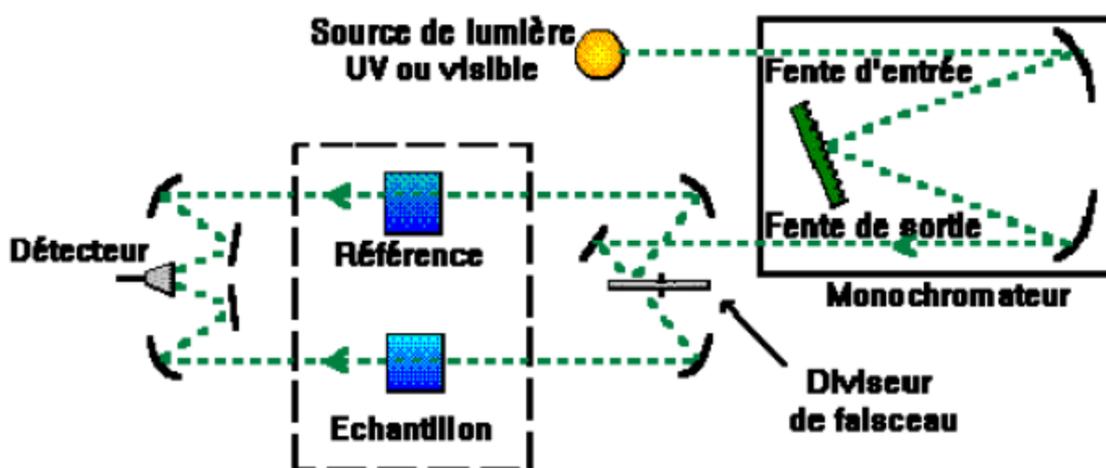


Figure I.6 : Schéma d'un spectrophotomètre

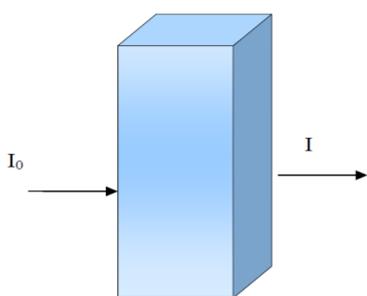
Source lumineuse : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.

- **Monochromateur** : L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

- **Cuve** : Elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de l'UV, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.

Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.



La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (3)$$

Où

A : Désigne l'absorbance.

I_0 : L'intensité du rayon incident (cd).

I : L'intensité du rayon transmis (cd).

l : L'épaisseur de la cuve (cm).

C_i : La concentration molaire du composé i (mol.L^{-1}).

ε_{λ} : Le coefficient d'extinction molaire à la longueur de mesure ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

λ : La longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm).

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient ε_{λ} est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

➤ La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes :

1. La lumière utilisée doit être monochromatique ;
2. Les concentrations doivent être faibles ;
3. La solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène ;
4. Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on commence par établir une droite d'étalonnage $A = f(C)$ à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

- ✓ **Détecteur** : Il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur.

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

I.4.2.2 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV/visible

La détermination de la concentration des colorants à différents temps de réaction est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, Le spectromètre utilisé est du type (JENWAY 7305). Les longueurs d'onde du Maximum d'absorption qui sont 660, 498 nm respectivement pour le bleu de méthylène, Rouge Congo.

a. Préparation des solutions des colorants

Les solutions mères en rouge Congo, Bleu de méthylène (100 mg/l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage des deux colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles.

b. Etalonnage

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations variant de 0 à 10 mg/l. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie. Nous établissons ainsi, la droite d'étalonnage représentant la densité

optique, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (mg/l).

c. **Etablissement des courbes d'étalonnage**

- ✓ **Courbe d'étalonnage de Bleu de méthylène** : La courbe d'étalonnage $Abs=f(C)$ de bleu de méthylène a été tracée à partir de 5 solutions de différentes concentrations ; a une longueur d'onde $\lambda_{max}=660nm$, Les valeurs de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BM obtenus sont rassemblés dans annexe I.2

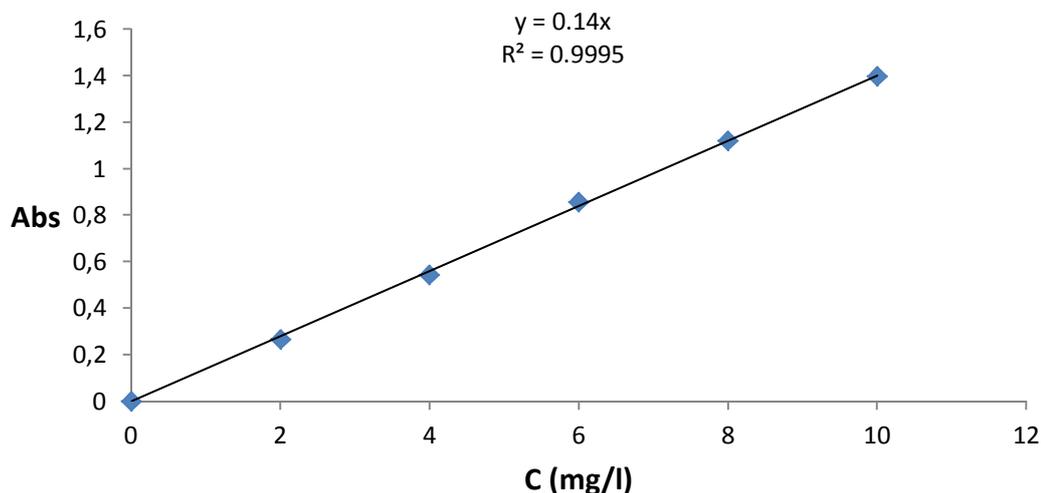


Figure I.7 : Courbe d'étalonnage de BM au maximum d'absorption

- ✓ **Courbe d'étalonnage de Rouge Congo** : La courbe d'étalonnage $Abs=f(C)$ de Rouge Congo a été tracée à partir de 5 solutions de différentes concentrations ; a une longueur d'onde $\lambda_{max}=498nm$, Les valeurs de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de RC obtenus sont rassemblés dans annexe I.2

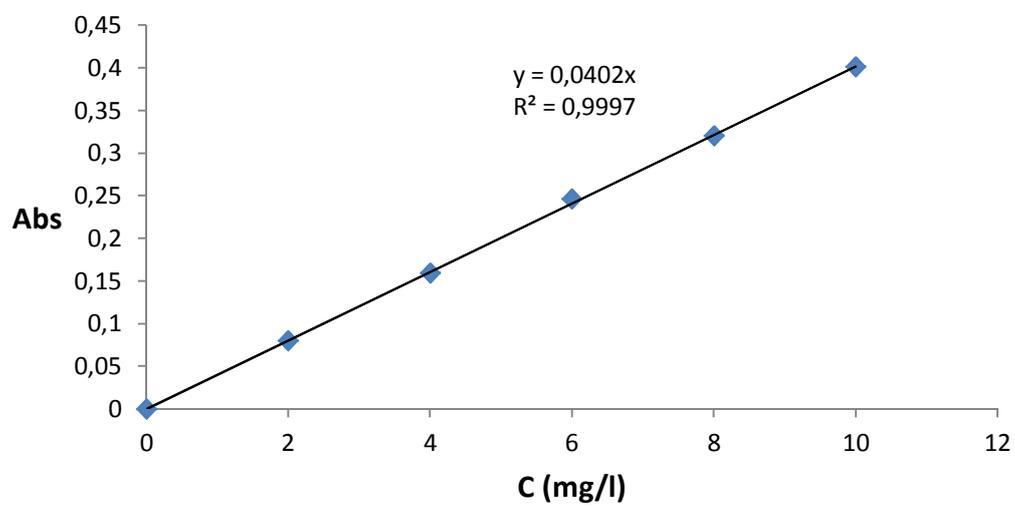


Figure I.8 : Courbe d'étalonnage de RC au maximum d'absorption

chapitre II

Etude de l'adsorption des colorants

II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous avons proposé d'utiliser le charbon actif pour analyser leurs comportements vis à vis Bleu de méthylène et le Rouge Congo en solution en fonction des différents paramètres : concentration initiale en colorant, pH de la suspension, le temps d'agitation, la température et la masse d'adsorbant dans le but d'évaluer leur capacité d'adsorption et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

II.2 Cinétique d'adsorption

Expérience d'adsorption des deux colorants ont été réalisées par l'ajout d'une quantité fixe de l'adsorbant 50 mg à une série des fioles coniques contenant 25 ml de solution (20 mg/l) des deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge Congo). Les fioles coniques sont agitées sur un agitateur Secoueurs (GFL 3015) à une température ambiante (14 ± 2)°C, pendant différents périodes de temps de contact : 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 180 min, après ces intervalles de temps réguliers, l'échantillon est centrifugé pendant 40 min à 2000 tour/min. L'analyse de la concentration de colorant initiale et résiduelle est effectuée par spectrophotomètre UV-Visible de type (JENWAY 7305) à $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$ pour Bleu de méthylène et le Rouge Congo respectivement.

Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_e = f(t)$

La quantité de colorant adsorbée par gramme d'adsorbant est calculée comme suit:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4)$$

Le pourcentage de décoloration :

$$P\% = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} \quad (5)$$

Avec

Q_e : Capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du colorant en solution ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

C_e : Concentration du colorant en solution à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

V : Volume de la solution (l).

m : Masse d'adsorbant (g).



Les solutions des colorants



Agitation magnétique



Centrifugation



Analyse par spectrophotomètre UV-visible

Figure II.1 : Dispositif Expérimental de l'adsorption des colorants sur le charbon actif

Les résultats obtenus sont rassemblés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et représentés dans les figures suivantes.

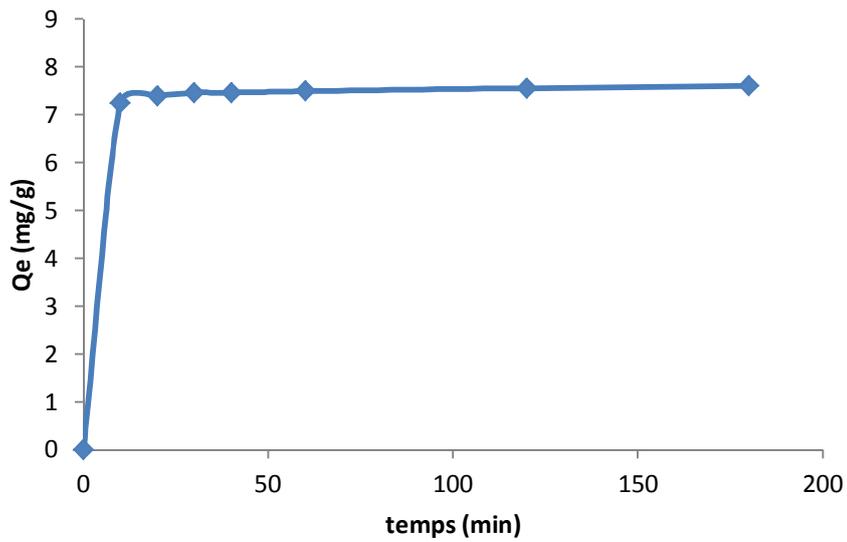


Figure II.2 : Cinétique d'adsorption du RC sur charbon actif.

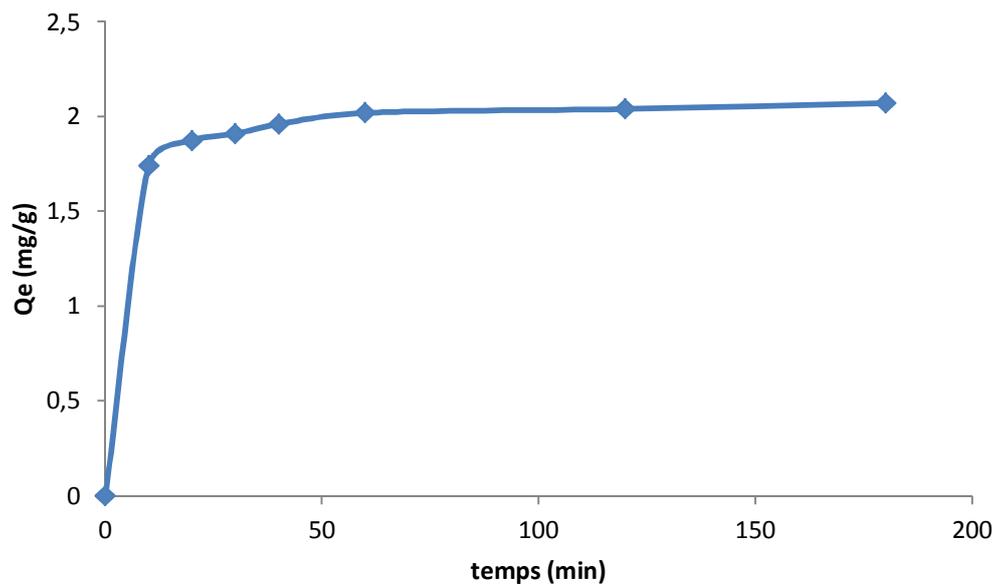


Figure II.3 : Cinétique d'adsorption du BM sur charbon actif.

II.1.1. Interprétation des résultats

Selon les figures (2,3), nous pouvons constater que : Les deux courbes des deux colorants présentent la même allure.

Les courbes sont constituées de deux parties :

- ✓ 1^{ère} partie : Il y a une augmentation rapide de la quantité adsorbée du BM et RC durant 30 minutes. Cela signifie qu'il y a une fixation de ces composés organique à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide.
- ✓ 2^{ème} partie : On observe qu'il y a une augmentation lente de la quantité adsorbée des colorants jusqu'au temps d'équilibre qui est d'une heure. Cela signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbat, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.
- ✓ On note que, les capacités d'adsorption des colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du support solide. Les quantités adsorbées à l'équilibre varient dans l'ordre suivant : Bleu de méthylène < Rouge Congo. Cet ordre est dû probablement à la structure de chaque molécule de colorant et la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du charbon actif.

Les temps d'équilibre de ces colorants sont représentés dans le tableau (II.1)

Tableau II.1 : Temps de contact et % décoloration pour les deux colorants

Colorants	Temps de contact	
	Rouge Congo	Bleu de méthylène
Temps d'équilibre (min)	60	60
% décoloration	75.4%	62.27%

II.3 les paramètres influençant sur l'adsorption

II.3.1 Effet du pH sur l'élimination des colorants

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans cet étude, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants en variant le pH de 2 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une masse de 50mg de l'adsorbant a été agitée dans 25 ml de la solution de colorant de concentration 20 mg/l à température ambiante. Les mélanges sont soumis à une agitation constante pendant 60min. Après centrifugation, les solutions récupéré sont analysée par UV-Visible.

Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur les figures suivantes .

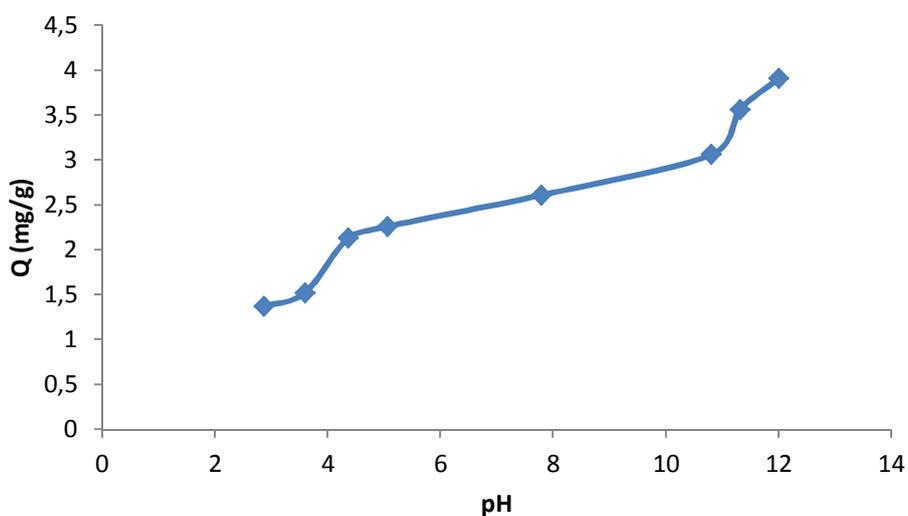


Figure II.4 : Effet de pH sur l'adsorption de BM par charbon actif

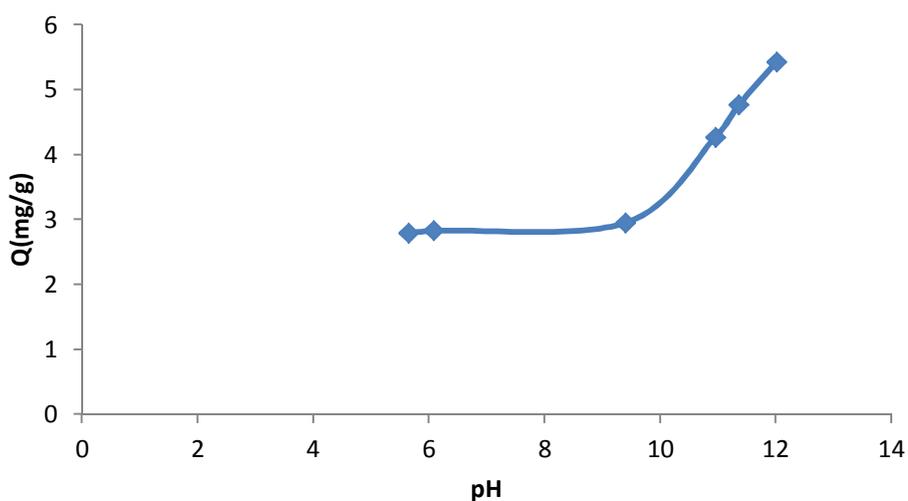


Figure II.5: Effet de pH sur l'adsorption de RC par charbon actif

II.3.2 L'effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un bain marie, permettant de maintenir la température à la valeur désirée (entre 25°C et 55°C). Les expériences ont été réalisées en ajoutant 50 mg du charbon actif à 25 ml de la solution de colorant (20 mg.l^{-1}) à pH initial.

Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur les figures suivantes .

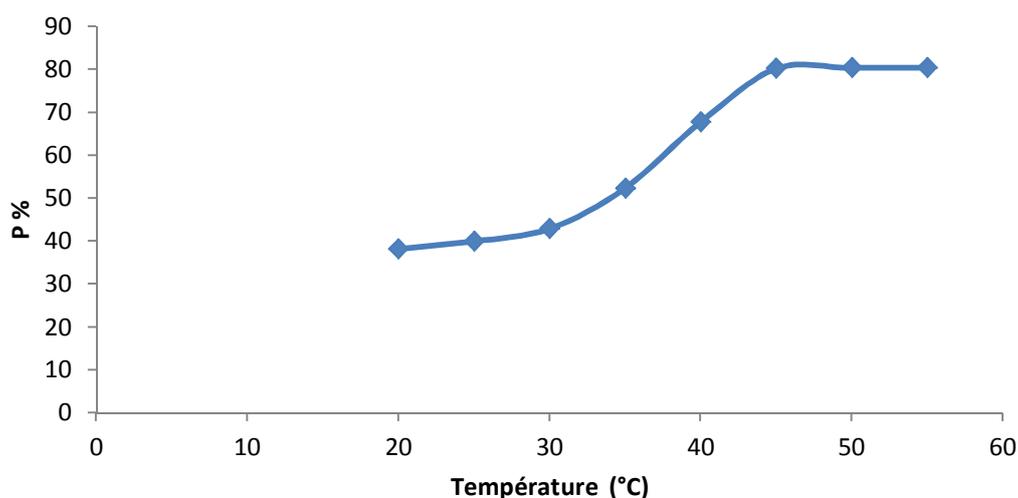


Figure II.6 : Effet de la température sur la fixation du RC sur charbon actif

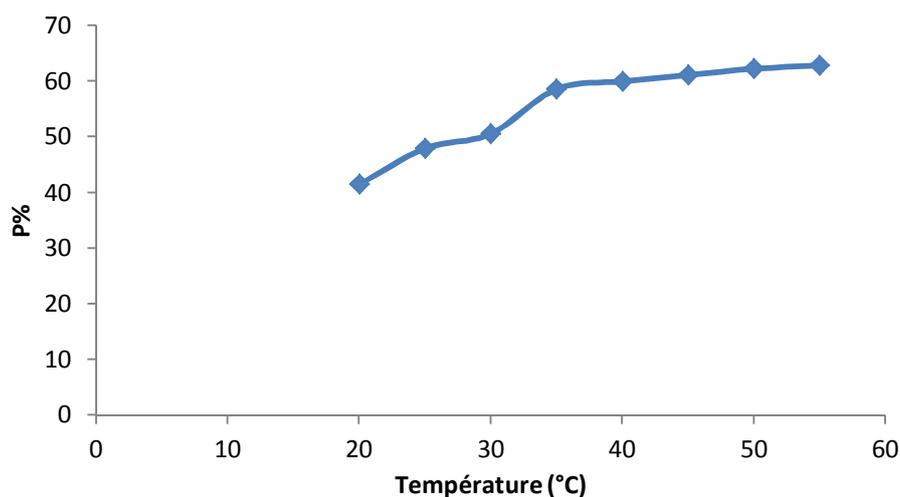


Figure II.7 : Effet de la température sur la fixation du BM sur charbon actif

II.3.3 Effet de la masse de l'adsorbant

Afin d'étudier l'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption, nous avons mené une série d'expériences pour lesquelles différentes masses de l'adsorbant. On été choisis compris entre 0,03 et 0,14g chaque masse est mise en contact avec 25ml de solution de colorant à concentration initial de 20 mg.l^{-1} , dans des erlenmyeur, sous une agitation constante à $15 \pm 2^\circ\text{C}$, et au pH initial, pendant un temps de contact préalablement déduit de la cinétique de fixation, la concentration résiduelle du colorant est analysé par spectrophotomètre UV-visible.

Les résultats de l'évolution de pourcentage de décoloration P% des deux colorants en fonction de différentes masses de charbon sont représentés dans les figures suivantes et exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1).

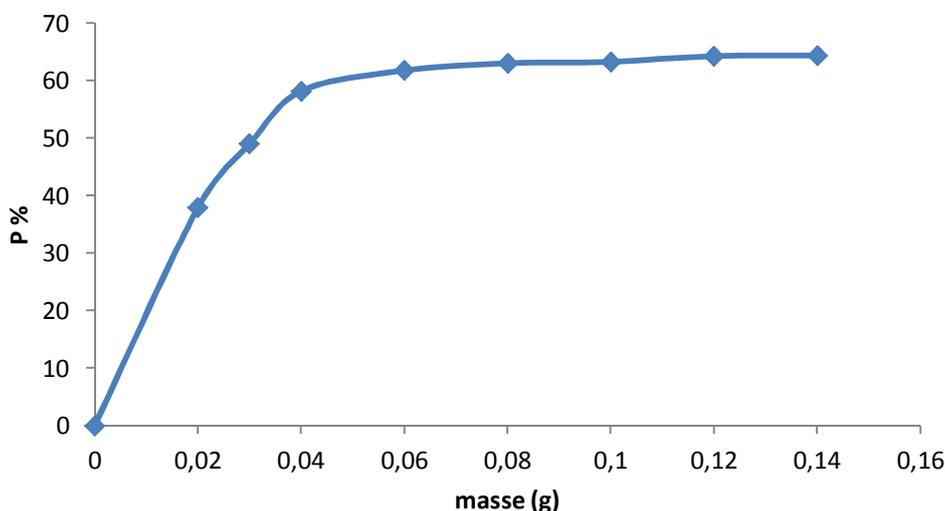


Figure II.8 : Effet de la masse de Charbon actif sur l'adsorption du BM

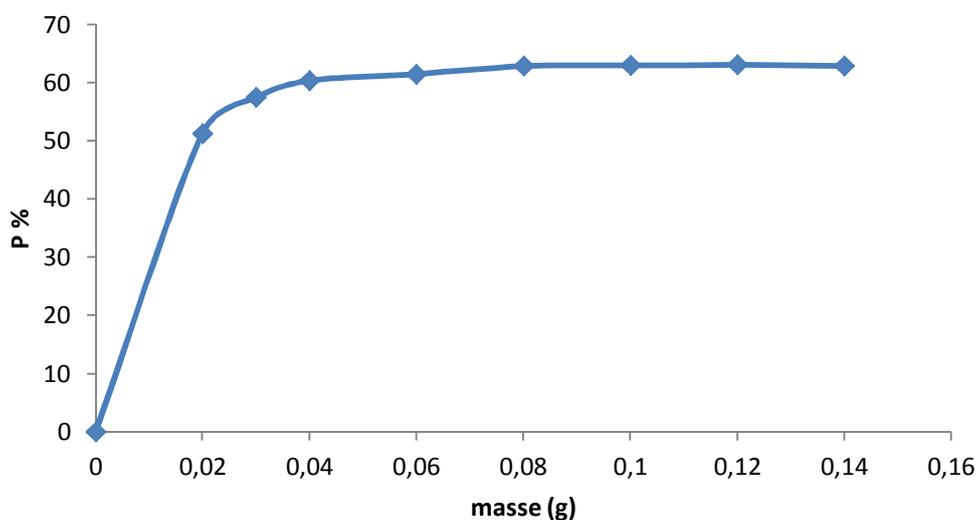


Figure II.9 : Effet de la masse de Charbon actif sur l'adsorption du RC

I.3.4 Effet de la concentration du soluté sur la décoloration

Les essais ont été réalisés en agitant 50mg de l'adsorbant pendant 60 minutes dans des solutions de colorants dont la concentration varie de 10 à 30 mg/L. Les tests ont été réalisés à pH initiale de la solution et sous une agitation à température ambiante. Les concentrations

résiduelles ont été déterminées puis exploitées pour suivre l'évolution de la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration initiale.

Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur les figures suivantes .

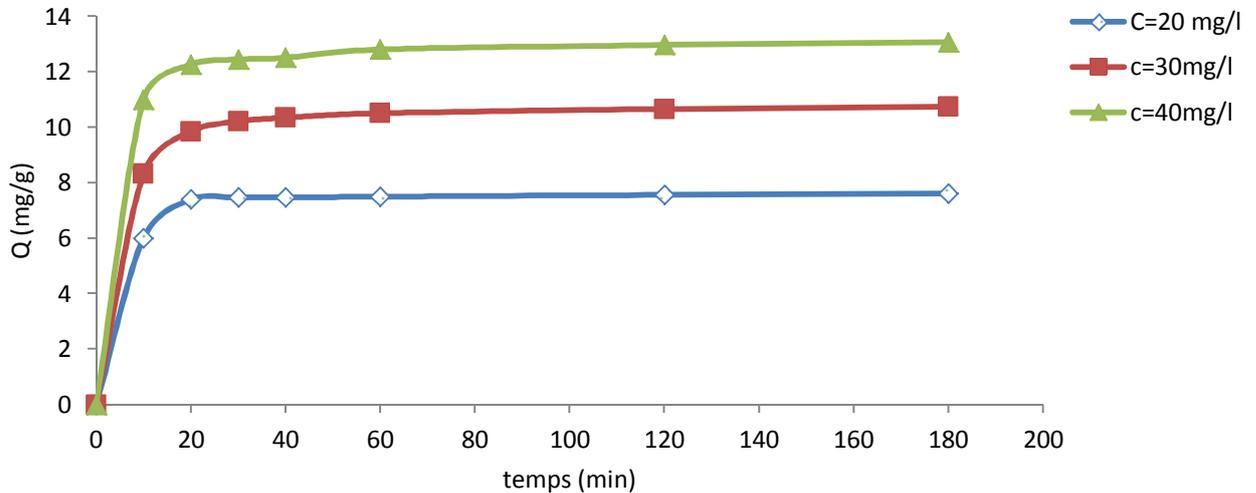


Figure. II.10 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du RC sur le charbon

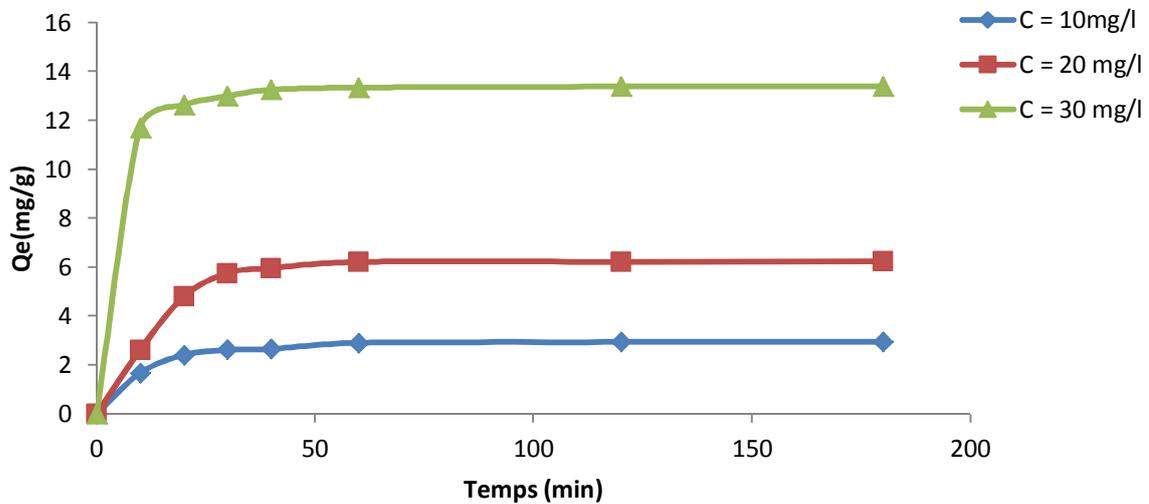


Figure. II.11 : Effet de la concentration initiale sur l'élimination du BM sur le charbon

II.3.5 Interprétation de résultats

➤ Les figures 4 et 5 montrent une augmentation de la quantité adsorbée de BM et de RC en fonction de pH. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des molécules des

colorants BM et RC avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface. Par la suite, les expériences seront réalisées à pH initial de la solution pH=7.

- Les figures 6 et 7 montrent qu'une augmentation de la température conduit à l'augmentation de la mobilité des grands molécules des colorants et réduit l'effet de gonflement permettant ainsi à la grande molécule de colorant de pénétrer davantage. Ces résultats indiquent également que l'adsorption de ces colorants est un processus endothermique.
- Les Figures 8 et 9 montrent que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse (mg/g) diminue pourrait s'expliquer par la non-saturation des sites d'adsorption.

L'analyse de ces figures, confirme que on atteint un équilibre de saturation pour une masse d'adsorbant optimale.

- ✓ Pour le Bleu de Méthylène la masse optimale est de 0.12g avec un pourcentage de décoloration de 64.33%
- ✓ Pour le Rouge Congo la masse optimale est de 0.1g avec un pourcentage de décoloration de 63 %.
- les figures 10 et 11, montrent que la capacité d'adsorption du charbon actif à augmenté avec l'augmentation de la concentration initiale du Bleu de Méthylène et de Rouge Congo, ce qui implique l'élévation de la quantité adsorbée sur les sites actifs libres, pour une masse constante et des concentrations variables en BM et RC.

II.4 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification le type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

II.4.1 Manipulation

Pour étudier les isothermes d'adsorption des colorants sur le charbon actif, dans une série d'erlenmeyers de 100 ml, on introduit 25ml de solution de colorants, de concentrations différentes allant de (18 à 48 mg/l) sont mis en contact avec une masse de 50 mg de

l'adsorbant. les erlenmeyers sont agitées pendant un temps de 60 minutes à une température ambiante (15 ± 2)°C à pH initial. Après l'équilibre les surnageants sont séparés par centrifugation puis dosés par UV-visible.

Les différents résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes

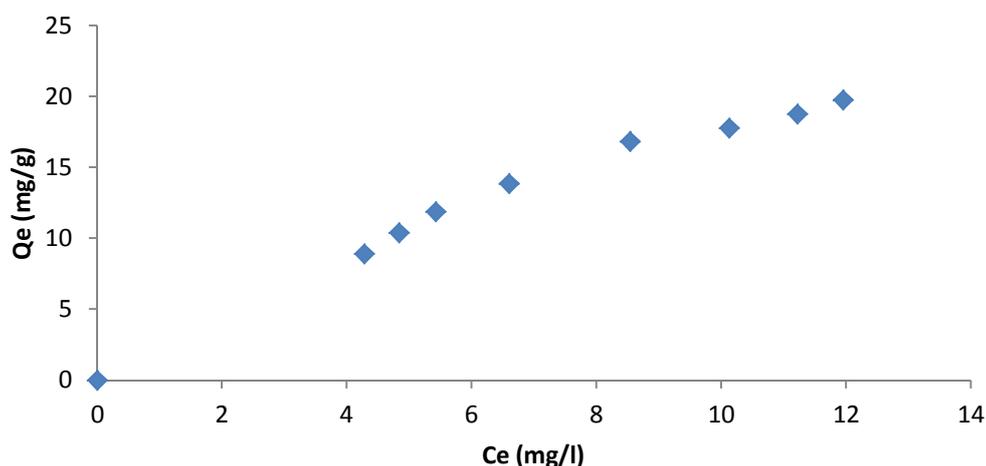


Figure II.12 : Isothermes d'adsorption de RC sur charbon actif

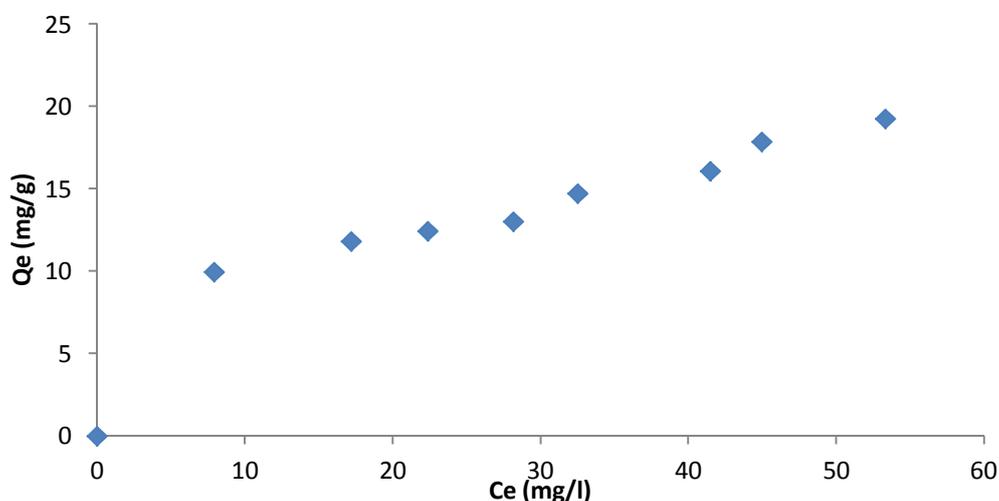


Figure II.13 : Isothermes d'adsorption de BM sur charbon actif

II.4.1.1 Interprétation des résultats

Le tracé de Q_e en fonction de C_e , montre que les isothermes d'adsorption du BM et RC sur le charbon actif sont de type I. Lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale. L'isotherme

présente un palier horizontal c'est-à-dire qu'une augmentation de la concentration n'apporte aucune adsorption additionnelle. Ce plateau correspond à une formation de monocouche de colorant sur la surface du solide.

II.4.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

Au vu de la forme obtenue pour les isothermes d'adsorption du Bleu de Méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif, il est possible de décrire les résultats d'adsorption des colorants avec les deux modèles d'adsorption, à savoir le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

II.4.2.1 Modèle de Freundlich

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

K_F : capacité de l'adsorbant ($l \cdot g^{-1}$)

n : facteur d'hétérogénéité.

La représentation graphique de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ pour l'adsorption du Bleu de méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif est une droite dont la pente est $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (Figure 13 ,14). Les valeurs numériques de K_F et de n_F calculées respectivement, a partir de l'intersection avec l'ordonnée a l'origine et la pente de la droite, sont représentées sur le tableau 2.

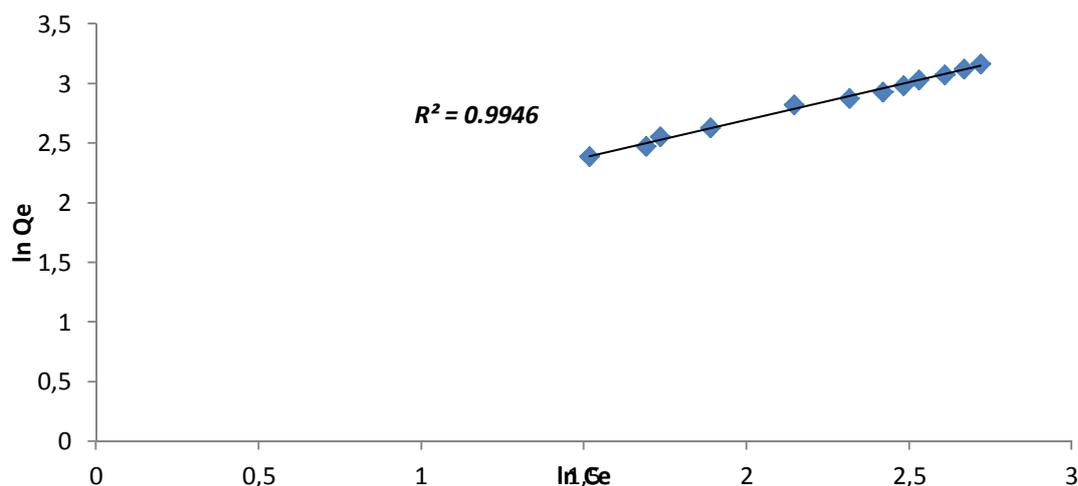


Figure II.14 : l'isotherme d'adsorption de RC linéarisé à partir de l'isotherme de Freundlich

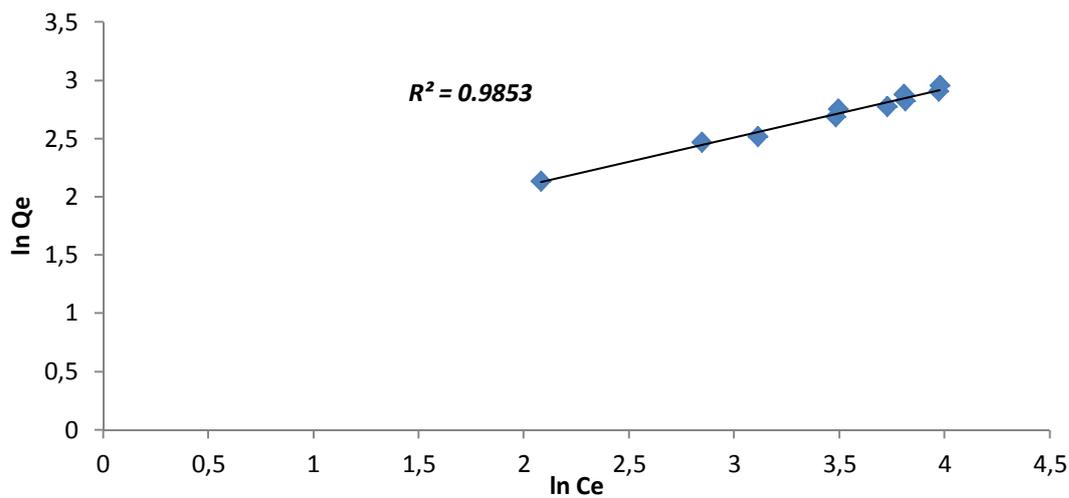


Figure II.15 : l'isotherme d'adsorption de BM linéarisé à partir de l'isotherme de Freundlich

Tableau II.2 : Constantes du modèle de Freundlich des deux colorants.

Colorants	Equation de Freundlich	$1/n$	$K_F(\text{l.g}^{-1})$	R^2
Bleu de méthylène	$y = 0.4178 x + 1.2585$	0,42	3,52	0,9853
Rouge Congo	$y = 0.6286 x + 1.4399$	0,63	4,22	0,9946

II.4.2.2 Modèle de Langmuir

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max} C_e} \quad (7)$$

Où C_e est la concentration d'équilibre (en mg.l^{-1}), Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), K_L est la constante de Langmuir (l.mg^{-1}), et Q_{\max} est la quantité maximale adsorbée (mg.g^{-1}).

En traçant $1/Q_e$ en fonction de $1/C_e$, on obtient les courbes représentées par les figures (15,16), les valeurs des paramètres Q_{\max} et K_L déterminées à partir de l'intersection avec l'axe des ordonnées et la pente de la droite sont représentées sur le tableau 3.

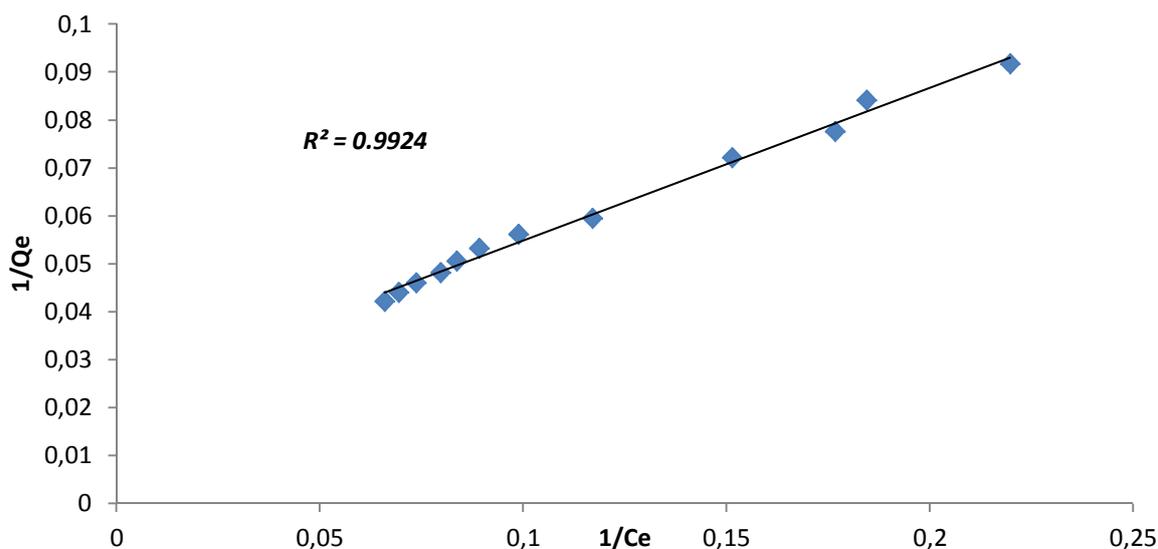


Figure II.16 : l'isotherme d'adsorption de RC linéarisé à partir de l'isotherme de Langmuir

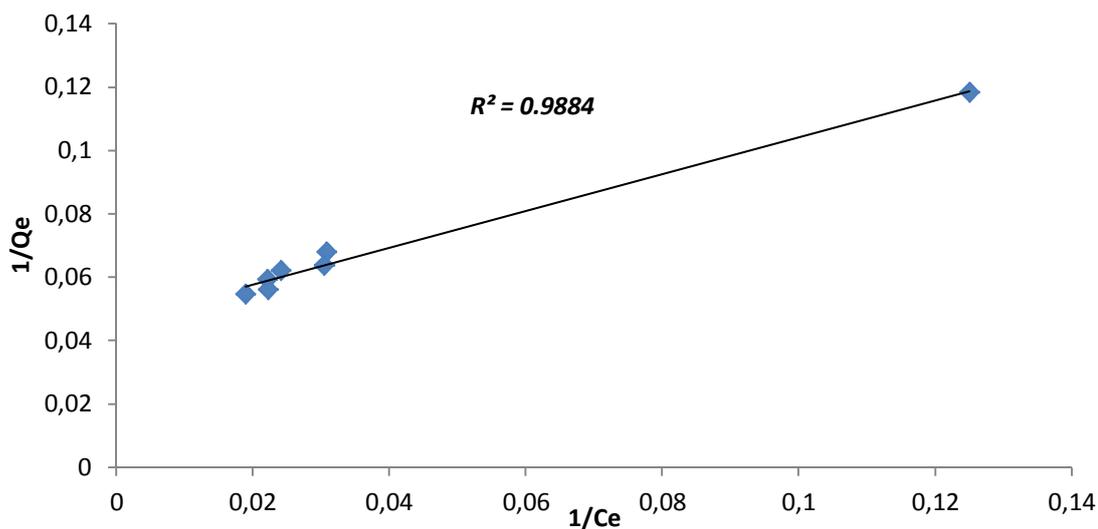


Figure II.17 : l'isotherme d'adsorption de BM linéarisé à partir de l'isotherme de Langmuir

Tableau II.3 : Constantes du modèle de Langmuir des deux colorants.

Colorants	Equation de Langmuir	Q_m (mg/g)	K_L (l.mg ⁻¹)	R^2
Bleu de méthylène	$y = 0.582 x + 0.0462$	21,65	0,079	0,9884
Rouge Congo	$y = 0.3188 x + 0.023$	43,47	0,072	0,9924

II.4.3 Interprétation de résultats

- ✓ On remarque que les valeurs de la constante $1/n$, pour les deux colorants sont toutes inférieures à l'unité ($1/n < 1$), ce qui signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes. L'efficacité de l'adsorbant est d'autant plus élevée lorsque le coefficient $1/n$ est petit.
- ✓ On note aussi que les valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont proches de l'unité, ce qui confirme que l'application du modèle de l'isotherme de Freundlich adhère très bien aux données expérimentales recueillies lors de l'adsorption de BM et RC sur le charbon actif.
- ✓ D'après les résultats obtenus nous constatant que la linéarisation des isothermes d'adsorption des deux colorants par le charbon actif sont satisfaisante avec de bons coefficients de corrélation. Nous pouvons dire que le modèle de Langmuir, est adéquat pour une bonne description de ces isothermes d'adsorption. L'utilisation de la droite de régression linéaire nous a permis de déterminer la capacité d'adsorption maximale Q_{\max} et la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir. Les valeurs de Q_{\max} obtenues pour chaque colorant, confirment la tendance observée précédemment en suivant l'ordre d'affinité des colorants sur charbon actif.

II.5 Détermination de l'ordre des réactions d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption du Bleu de Méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif : le pseudo-premier ordre (équation. 3) et le pseudo-second ordre (équation. 4).

$$\frac{1}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} + \frac{k_1}{Q_e} \cdot \left(\frac{1}{t}\right) \quad (8)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t \quad (9)$$

II.5.1 Equation du pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide.

En appliquant l'équation de Lagergren (équation 1) et pour décrire l'ordre des réactions d'adsorption, le tracé de $1/Q_t$ en fonction de l'inverse du temps $1/t$ donne une droite (figure 10,11) de pente k_1/Q_e et d'ordonnée à l'origine $1/k_1Q_e$. Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau 4.

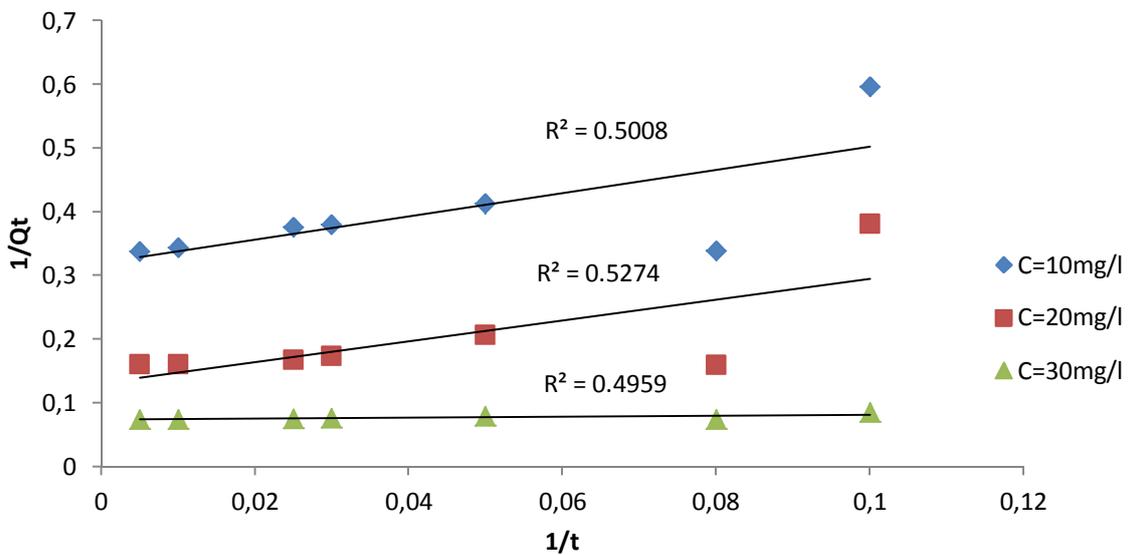


Figure II.18 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de BM

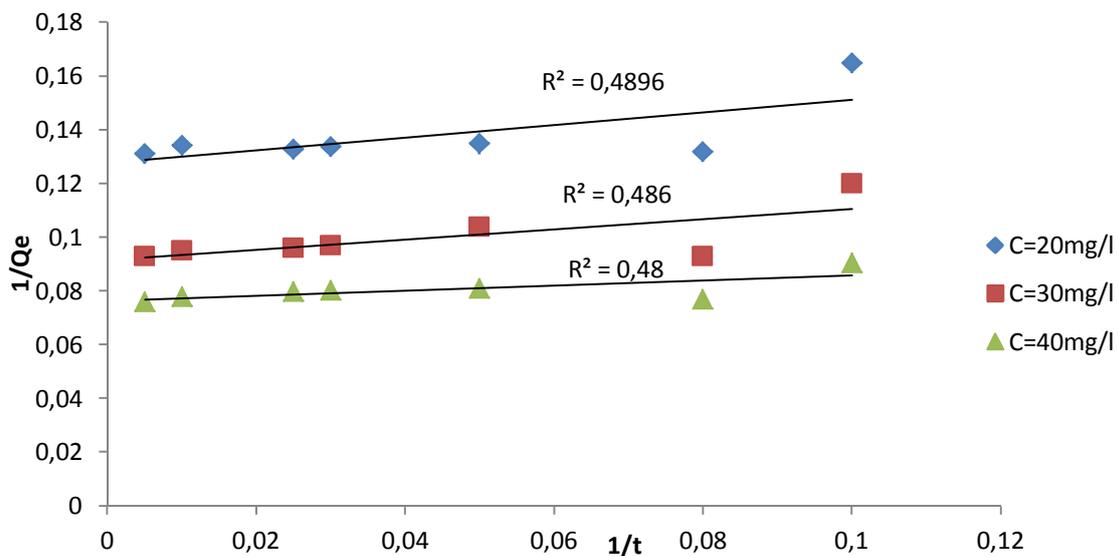


Figure II.19 : Cinétique d'adsorption du pseudo premier ordre de RC

Tableau II.4 : Paramètres cinétiques selon pseudo-premier ordre

Paramètres cinétiques	Concentration initiales de BM			Concentration initiales de RC		
	10 mg.l ⁻¹	20 mg.l ⁻¹	30 mg.l ⁻¹	20 mg.l ⁻¹	30 mg.l ⁻¹	40 mg.l ⁻¹
Pseudo premier ordre						
$Q_{e\ the}(mg.g^{-1})$	3.12	7.6277	13.514	7.831	10.917	13.09
$K_1 (mg.g^{-1}.min^{-1})$	5.672	12.52	1.012	1.846	2.057	1.236
R^2	0.50	0.53	0.49	0.49	0.49	0.48
$Q_{e\ exp}(mg.g^{-1})$	2.91	6.22	13.35	7.44	10.66	13.08

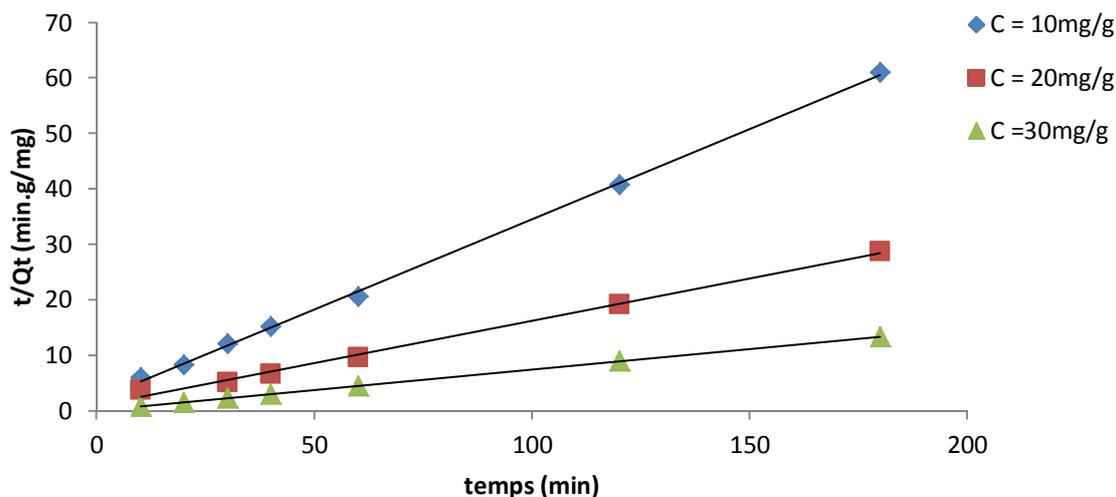
II.5.2 Equation du pseudo second ordre

En appliquant l'équation du pseudo second ordre (équation.2) et toujours pour décrire l'ordre des réactions, le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2Q_e^2$. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse k_2 (g/mg.min) et la capacité d'adsorption de matériau à l'équilibre Q_e (mg/g).

La validité d'un modèle cinétique résulte :

- (i) d'être établi avec un coefficient de corrélation élevé (R^2).
- (ii) de donner une capacité d'adsorption aussi proche que possible de celle déduite expérimentalement.

Les résultats de cinétique de l'adsorption des colorants sont exposés sur les figures suivantes.

**Figure II.20 :** Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de BM

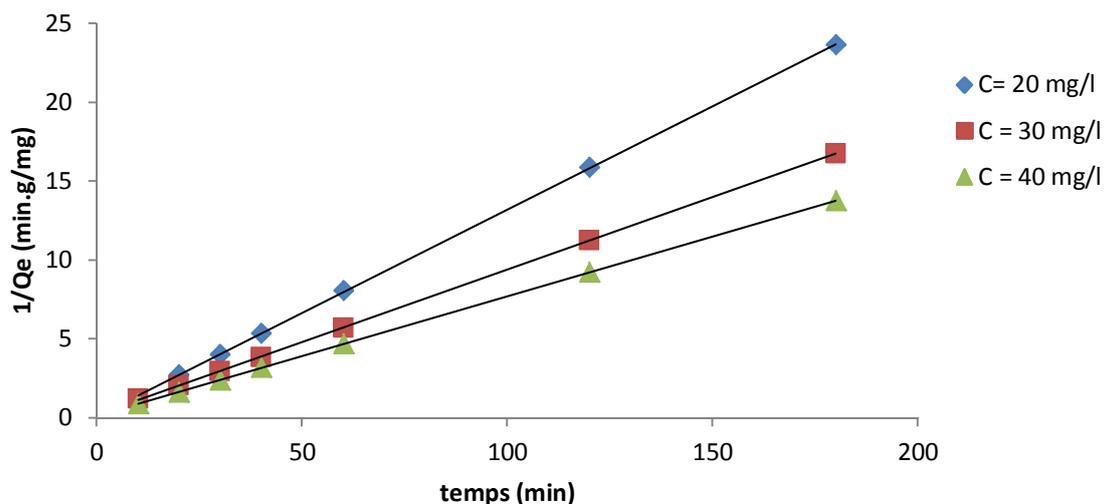


Figure II. 21 : Cinétique d'adsorption du pseudo second ordre de RC

Les paramètres relatifs à la cinétique du pseudo –second ordre de l'adsorption des colorants RC et BM sur charbon actif sont reportés dans le Tableau 5.

Tableau II.5 : Paramètres cinétiques selon Pseudo second ordre

Paramètres cinétiques	Concentration initiales de BM			Concentration initiales de RC		
	10 mg.l ⁻¹	20 mg.l ⁻¹	30 mg.l ⁻¹	20 mg.l ⁻¹	30 mg.l ⁻¹	40 mg.l ⁻¹
Pseudo second ordre						
Q _{e the} (mg.g ⁻¹)	3.077	6.56	13.49	7.64	10.89	13.21
k ₂ (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	0.051	0.021	0.081	0.137	0.0378	0.0399
R ²	0.9992	0.9951	1	1	1	1
Q _{e exp} (mg.g ⁻¹)	2.91	6.22	13.35	7.44	10.66	13.08

II.5.3 Interprétation des résultats

- D'après le tableau II.3 on constate que les valeurs de R² sont faible comprises entre 0,480 et 0,53. et les valeurs de Q_e calculé sont différentes par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption du Bleu de méthylène et Rouge Congo n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

- D'après le tableau II.4 On remarque que le modèle pseudo-second-ordre présente des coefficients de corrélation le plus proche de l'unité ($R^2 \approx 1$), pour toutes les concentrations, ce la indique que la linéarisation est de très bonne qualité. On constate que le modèle de pseudo-second-ordre décrit mieux le processus d'adsorption des colorants sur le charbon actif. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches aux quantités adsorbées expérimentalement.

II .6 Détermination des constantes thermodynamiques

Au cours de l'étude de l'effet de la température sur la réaction d'adsorption, les constantes thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et la constante de Gibbs peuvent être calculées à partir des équations, citées ci-dessous :

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (10)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (11)$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (12)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (13)$$

Avec K_d est la constante d'équilibre, C_e la concentration à l'équilibre (mg/l), Q_e la quantité adsorbée (mg/g). ΔG^0 l'énergie de Gibbs en((J/mol). ΔH^0 l'enthalpie (kJ/mol) et ΔS^0 l'entropie en (J/mol. K) sont été obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Figure 21,22).

Les valeurs des paramètres thermodynamiques obtenues sont consignées dans le Tableau 6

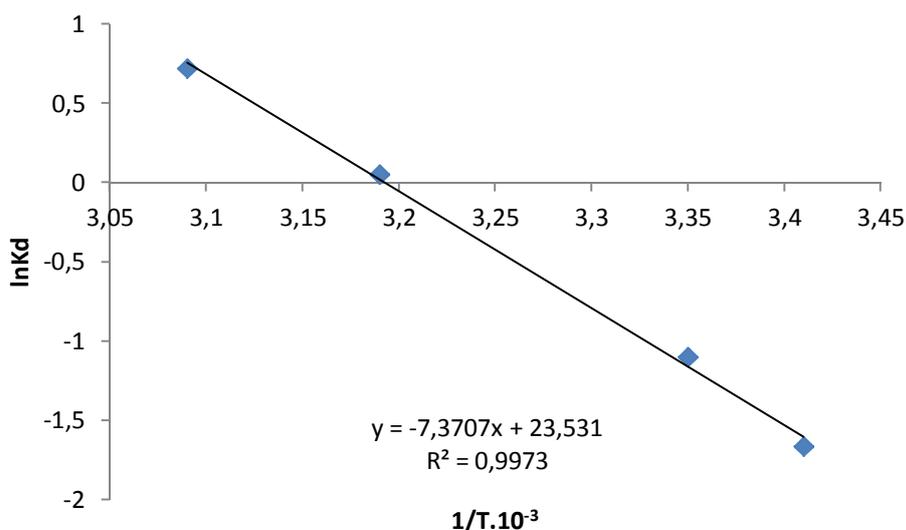


Figure II.22: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le RC sur CAO

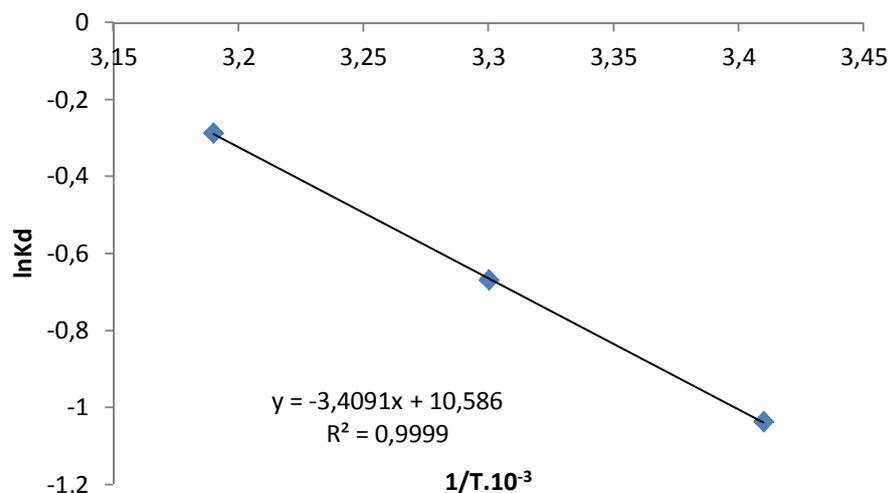


Figure II.23: Représentation de l'équation de Van't Hoff pour le BM sur CAO

Tableau II.6 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de BM et RC sur charbon actif.

	BM			RC		
Température (K)	293	303	313	293	313	323
ΔG° (KJ/mol)	-25.76	-26.64	-27.52	-1.53	-2.54	-2.62
ΔH° (j/mol)	28.34			62.42		
ΔS° (j/mol.K)	88.01			179.87		

II.6.1 Interprétation des résultats

D'après les paramètres thermodynamiques résumés dans le tableau II.6, les valeurs positives de ΔH° confirment que l'adsorption des colorants Bleu de Méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif est un processus endothermique. Les valeurs faibles de la chaleur d'adsorption obtenue pour le système confirment bien que les interactions entre l'adsorbant et adsorbé est de nature physique (adsorption physique ($\Delta H^{\circ} < 40$ KJ/mol)). Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de ces colorants sur le charbon actif est accompagnée par un désordre du milieu. De même les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG° , montrent que le processus d'adsorption des colorants sur le support est un processus spontané.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude a mis en évidence l'efficacité de charbon actif préparé à partir d'un résidu de l'agriculture (l'écorce de d'orange) pour éliminer le colorant Bleu de Méthylène et Rouge Congo en milieu aqueux. L'influence des paramètres liés aux conditions opératoires tels que le temps de contact, la quantité de l'adsorbant, le pH, la concentration initiale du colorant et la température a été examinée.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse par spectroscopie IR révèle la présence de groupements fonctionnels de type C=C, C=O et O-C au niveau de la surface de charbon actif.
- Les résultats de dosage de Boehm a montré l'existence de fonctions oxygénées acides (carboxyliques, phénoliques et lactones) et basiques.
- Le charbon actif préparé présente une aptitude d'adsorbée des deux colorants à des taux d'élimination variable.
- Les résultats obtenus, ont montré que le charbon actif préparé présente une affinité d'adsorption importante vis-à-vis le colorant Rouge Congo.
- Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir et Freundlich représente parfaitement l'adsorption du Bleu de Méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif.
- le mécanisme d'adsorption des deux colorants peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre.
- Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption du colorant Bleu de Méthylène et Rouge Congo sur le charbon actif est un processus spontané et endothermique.

Cette étude ouvre un certain nombre de perspectives relatives à la recherche et la mise au point de matériaux applicables au traitement des effluents industriels .Elle pourrait être complétée et améliorée en essayant éventuellement de :

- Améliorer la capacité de sorption de charbon actif vis-à-vis des deux colorants étudiés par d'autres prétraitements chimiques (activation chimique par des acides, des bases et des solvants organiques), ou thermiques (calcination) ;
- Examiner l'effet de différents sels, susceptibles d'être présents dans un effluent industriel, sur la bio sorption des deux polluants ;

- Etudier la bio sorption d'autres polluants organiques (colorants textiles, phénols, détergents, pesticides, produits pharmaceutiques, hydrocarbures, etc.) ou bien inorganiques (métaux lourds, nitrates, phosphates) par ce charbon actif.

Références bibliographiques

- [1] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management* 90 (2009) 2313–2342.
- [2] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 (2004) 953–971.
- [3] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 (2005) 219–238.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp. *Carbon* 39 (2001) 1103-1116.
- [7] O.Yunus, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *J. Hazard. Mater. B* 137 (2006) 1719-1728.
- [8] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [9] retenue par le Dictionnaire du vocabulaire normalisé de l'Environnement de l'AFNOR en France
- [10] H.Roques, Fondements théoriques du traitement biologique des eaux. Volume I Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [11] Dégremont. Memento. Technique de l'eau. 7ème Edition Dunod, Paris (France). (1984).
- [12] Djelal H, Rigail M., Boyer L., 2008. Les effluents industriels et leur traitement, *Management & Avenir* : 275-288.
-

- [13] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques». Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [14] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010
- [15] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [16] Donzé J.J., 2006. Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K350, 6 pages.
- [17] K. Winnacker, L. Küchler, «Traité de Chimie appliquée», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, 1968, 165-166.
- [18] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [19] H. Desoille, J. Scherrer, R. Truhauter, «Précis de médecine du travail». 5ème Edition Masson, 1987, 838-845.
- [20] C. Bliefert, R. Perraud, «Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets». Editions de boeck, Bruxelles, 2004, 10.
- [21] L. Hansser, «Tartrazine on trial». *Fd. Chem. Toxicol.* 22, 1984, 1019-1026.
- [22] T. Norseth, «The carcinogenicity of chromium». *Environ. Health prospect*, 15, 1981, 255-270.
- [23] H.M. Asfour, M.M. Nasar, N.G. Pinto, «Effect of salt on the mechanism of adsorption of aromatics on activated carbon». *Langmuir*, 15, 1985, 5997-6003.
- [24] G. Bringmann, R. Kuhn, *Ges. Ing.* 80, 1959, 115-120.
- [25] V.J.P. Poots, G. Mckay, J.J. Heal, «Removal of acid dye from effluent natural an adsorbent. II». *J. Water Wood Research.* 10, 1978, 926-935.
- [26] T.E. Tooby, P.A. Hursey, J.S. Alabaser, *Chem. Ind.* 12, 1957, 523.
- [27] H.J. Bandt, *Dische. Fisch. Ztg.* 4, 1957, 170-171.
- [28] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9
- [29] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. composés organiques complexes». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, 1974, 232-235.
-

- [30] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [31] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [32] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes ». Editions Eyrolles, 161.
- [33] M. Flandrin-Bletty, « Technologie et chimie des textiles ». 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.
- [34] A.D. Laurent, V. Whathelet, M. Bouhy, D. Jacquemin, E. Perpète, « Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques ». *Techniques de l'Ingénieur*, AF 6810, 2010, 3-4.
- [35] « Les hommes et les colorants », site internet.
- [36] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile.
- [37] I. Brossard, « Technologie des textiles ». 4ème Editions DUNOD, Paris, 1970, 254.
- [38] M. Lemonnier, M. Viguier, « Les textiles et leur entretien ». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105.
- [39] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366 (2006) 409-426.
- [40] K. Jean, Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène, Thèse de Doctorat, Université Lava, 2008.
- [41]. www.chem.qmul.ac.uk.
- [42] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
- [43] H.W. Dudley, F. Lon, 'Spectroscopic Methods in Organic chemistry', Mc Graw- Hill Book company, London, 1980.
- [44] M. Hesse, H. Meir, B. Zeeh, 'Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique', Masson, Paris, (1997).
- [45] GALEN, W.E ; « Instrumental Méthodes d'analyse des composés amorphes », Génie des procédés, Centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Étienne
- [46] JOUFFREY, B ; « Méthodes et Technologies nouvelles d'observation en métallurgie physique », Société Française de Microscopie Electronique, Paris 1972 (Slodzian G.)
- [47] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21 (2000) 1147-1155.
-

- [48] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. (1989) 1-85.
- [49] JOUENNE, C.A. Traité de céramique et matériaux. PARIS: Septima, 1990.
- [50] EBERHARDT .J.P.“Analyse Structurale et Chimique des Matériaux”, Edition Dunod (1955)
- [51] JOUFFREY, B ; « Méthodes et Technologies nouvelles d’observation en métallurgie physique », Société Française de Microscopie Electronique, Paris 1972 (Slodzian G.)
- [52] M. Trchova, I. Sapurina, ‘ FTIR Spectroscopy of ordered polyaniline films’, Synthetic Metals 135-136 P.305-306 (2003);
- [53] F. Sheimann, ‘An introduction to spectroscopic methods for the identification of organic compounds’, Pergamon Press, 1998.
- [54] Kannan, N., Sundaram, M.M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study, Dyes Pigments, 51, 25-40.
- [55] Ho, Y.N., McKay, G., 1998. A Comparison kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Trans.Inst.Chem. Eng., 76b, 332-340.
- [56]. Ho YS., McKayG., 1999. Pseudo-second-order model for sorption process, process biochem.,(34): 451-465.
- [57]. Arunima S., Bhattacharyya K.G., 2005. Utilization of biosorbent based on Azadirachta Indica (Neem) leaves for removal of water-soluble dyes. Chem. Technol.,(12): 285-295.
- [58] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l’ingénieur, (2007). J 2 730.
- [59] C.C. Manole. Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [60] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [61] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l’ingénieur, -Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [62] [www. Fr. wikipedia.org/wiki/Charbon actif](http://www.fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)
-

- [63] www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html.
- [64] J.A.Macia, A., et al. Activatation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs.
- [65] Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. *Chemosphere*, 2005. 60(8): p. 1129- 40.
- [66] Valix, M., W.H. Cheung, and G. McKay, Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. *Langmuir*, 2006. 22(10): p. 4574-82. chemical activation, carbon, 2004. 42(7): p. 1367-1370.
- [67] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre>.
- [68] Bosh.H, the production and characterization of activated carbon of from coonut shell catalized by potassium carbon. 1994. 29: p. 949-953.
- [69] DIANA C.S.Azevedo, et al., Microporous activated carbon prepared from coonut shell using chemical activation with zinc chlorie. *Microporous and Mesoporous Materials*, 23 March 2007. 100(13,).
- [70] 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.
- [71] Mukana.al, Préparation des charbons actifs. 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
- [72] SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking *Reseerch Bulletins of the college Experiments Forests* . 2000. 41: p. 551-560.
- [73] Rodrigueuz, J., preparation and caracactérization of actived carbon from eucalyptus fraft lignin. *carbon*, 1993. 31(1): p. 87-95.
- [74] Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocellosic materials by chemical and physical activation: an overview. *carbon*, 1992. 30(7): p. 1111-1118.
- [75] FERNANDEZ, E., Etude de la Carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux dures et mous thèse université NEUCHATEL, 2002.
-

- [76] Trabucco, A. and F. Marquez, Structure of the glomerular tuft. *J Urol*, 1952. 67(3): p. 235-55
- [77] Yang, T. and A.C. Lua, Characteristics of activated carbons prepared from pistachionut shells by physical activation. *J Colloid Interface Sci*, 2003. 267(2): p. 408-17.
- [78] Diao, Y., W.P. Walawender, and L.T. Fan, Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour Technol*, 2002. 81(1): p. 45- 52.
- [79] Onal, Y., et al., Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *J Hazard Mater*, 2007. 142(1-2): p. 138-43.
- [81] TSENG, R.L. and S.K. Tsng, Pore structure performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. 428-437, 15 July 2005. 287(2).
- [82] P.J.F. Harris, A. Burian, S. Duber, *Phil. Mag.*, 2000, 80, 381.
- [83] P.J.F. Harris, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci*, 2005, 30, 235.
- [84] L. Hawelek, A. Brodka, J.C. Dore, V. Honkimäki, A. Burian, *Diamond Relat. Mater.* 2008, 17, 1633.
- [85] P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, 20, 362201
- [86] Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide.16-23
- [87] M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria*. 317 (2012) 9-14
- [88] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 373.
- [89] S. Brunauer S., P.H. Emmett, E.J. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 309.
- [90] P.J.M Carrott, R. Carrott, E. Candeias, P. Ramalho, *J. Chem. Soc.*, 1995, 91, 2179.
- [91] **Singh S. ,Yenkie M. K. N.**, Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon, *Journal of the Chinese Society* 53, 325-334, 2006.
- [92] **Slasli M. A.**, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [93] **Cagnon B., Chedeville O., Cherrier J.F., Caqueret V., Porte C.**, Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone:
-

comparasion to the raw material, Journal of the Taiwan Institute if Chemical Engineers, Article in press,2011.

[94] **Boehm H. P., Diehl E., Heck W., Sappok R.**, Surface oxides on carbon, Angew Chemistry, 669, 1964.

[95].**Boehm H. P.**, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, Carbon 40,145-149, 2002.

[96] **Brignon J. M., Malherbe L.**, INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des Risques), Rapport des Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, 2005.

[97] **Cagnon B.**, Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée, Thèse de doctorat, Université de Perpignan, 2002.

[98] **Caqueret V., Bostyn S., Cagnon B., Fauduet H.**, Purification of sugar beet vinasse – Adsorption of polyphenolic and dark compounds on different commercial activated carbons, Bioresource Technology 99, 5814-5821, 2008.

[99] Djidel Tadjia 2011 ; Etude de la préparation d'un charbon actif a partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels , Mémoire de Magister, Spécialité : chimie industrielle ; Université de Med-Boudiaf d'Oran

[100] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[101] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).

[102] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell Waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.

[103] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

[104] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 ; 2001.

[105] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc, 2001.

[106] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol , 2001.

[107] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 ; 1991.

[108] J. Avom, J.K.M., M.R.L. Matip, P. Germain, et al. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale :African Journal of Science and Technology (AJST),, 2001, Journal of Environmental Management, Vol. 2, pp. 481-497.

[109] J.A.Macia, A., et al., activatation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation

vs. chemical activation,. carbon, 2004. **42**(7): p. 1367-1370.

[110] Zhang, K., W.H. Cheung, and M. Valix, Roles of physical and chemical properties of activated carbon in the adsorption of lead ions. Chemosphere, 2005. **60**(8): p.1129-40.

[111] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. Appl. Surf. Sci. 257 (2010) 1628-1633.

[112] Zhigang Xie, Wei Guan, Fangying Ji, Zhongrong Song, and Yanling Zhao; Production of Biologically Activated Carbon from Orange Peel and Landfill Leachate Subsequent Treatment Technology; Journal of Chemistry (2014), p.9 .

Annexe I.1 : Dosages de Boehm

La quantification de groupements acides et basiques a été effectuée à travers les calculs suivants :

Exemple : Dosage NaOH par HCl

- Quantité de matière avant dosage : $n_{iNaOH} = C_i \cdot V_{NaOH48H}$
- Quantité de matière restant (après dosage): $n_{restante} = V_{eq} \cdot C_{HCL}$
- Quantité de matière qui réagit (acides) : $n_{réagit} = n_{iNaOH} - n_{i\ restant}$
- Fonctions acides (meq g⁻¹): $n_{réagit} / m_{CA} \cdot 100$

Chaque dosage a été réalisé trois fois et le calcul de l'écart type et du coefficient de corrélation ont été réalisés.

Tableau I. - Résultats dosages Boehm pour le CA

	HCL par NaOH	NaOH par HCL	Na ₂ CO ₃ par HCL	NaHCO ₃ par HCL
n _i (mol)	0.01	0.01	0.01	0.01
n _{restante} (10 ⁻³)	1.04	7.9	8.9	1.34
	1.06	7.6	9.6	1.38
	1.06	7.6	9.1	1.38
n _{réagit} (meqg ⁻¹)	0.00896	0.00921	0.00911	0.00866
	0.00894	0.00924	0.00904	0.00862
	0.00894	0.00924	0.00909	0.00862
Fonctions acides (meq g ⁻¹)	0.896	0.921	0.911	0.866
	0.894	0.924	0.904	0.862
	0.894	0.924	0.909	0.862
Moy (meq g ⁻¹)	0.894	0.923	0.908	0.863

Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

GI = [NaHCO₃] Carboxyliques

GII = [Na₂CO₃] – [NaHCO₃] Lactoniques

GIII = [NaOH] – [Na₂CO₃] Phénoliques

Annexe I.2 :Etablissement des courbes d'étalonnage

Tableau 1 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de BM

C (mg/l)	0	2	4	6	8	10
Abs	0	0,267	0,543	0,857	1,12	1,4

Tableau 2: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration de RC.

C (mg/l)	0	2	4	6	8	10
Abs	0	0.08	0.159	0.246	0.32	0.401

Annexe II.1 Résultats de la cinétique d'élimination des deux colorants

I. La cinétique de fixation des colorants

Tableau I: Résultat de la cinétique d'adsorption du BM sur CA

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	2.068	1.451	1.1865	1.1265	1.0565	1.0545	1.0535
C _e (mg/l)	14.75	10.36	8.475	8.046	7.546	7.5321	7.525
Q _e (mg/g)	2.62	4.817	5.7625	5.976	6.22	6.23	6.2375
P%	26.25	48.2	57.625	59.77	62.27	62.33	62.375

Tableau 2: Résultat de la cinétique d'adsorption du RC sur CA

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.318	0.2095	0.198	0.199	0.197	0.192	0.192
C _e (mg/l)	7.91	5.199	4.94	4.9502	4.90	4.776	4.776
Q _e (mg/g)	6.04	7.40	7.5	7.52	7.54	7.611	7.611
P%	60.4	74.005	75	75.2	75.4	76.11	76.11

II. les paramètres influençant sur l'adsorption

II.1: Influence de la concentration initiale sur l'élimination des colorants

Tableau 1 : L'effet de la concentration sur l'adsorption de BM ($C_0=10\text{mg/l}$)

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.9135	0.728	0.663	0.653	0.585	0.576	0.574
$C_e(\text{mg/l})$	6.653	5.21	4.735	4.66	4.1785	4.1142	4.1
$Q_e(\text{mg/g})$	1.673	2.42	2.632	2.66	2.910	2.9428	2.95
P%	33.47	47.9	52.65	53.4	58.21	58.85	59

Tableau 2 : L'effet de la concentration sur l'adsorption de BM ($C_0=30\text{mg/l}$)

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.77	0.66	0.56	0.485	0.46	0.45	0.445
$C_e(\text{mg/l})$	5.5	4.714	4	3.464	3.2857	3.2142	3.1785
$Q_e(\text{mg/g})$	11.71	12.64	13	13.26	13.35	13.39	13.41
P%	81.66	84.28	86.66	88.45	89.04	89.286	89.405

Tableau 3 : L'effet de la concentration de CA traitée sur l'adsorption de RC ($C_0=30\text{mg/l}$)

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.537	0.4315	0.385	0.3735	0.3605	0.3485	0.3425
$C_e(\text{mg/l})$	13.35	10.7338	9.577	9.291	8.9676	8.669	8.51
$Q_e(\text{mg/g})$	8.325	9.6330	10.21	10.35	10.516	10.66	10.74
P%	55.5	64.22	68.07	69.03	70.11	71.11	71.63

Tableau 4 : L'effet de la concentration de CA traitée sur l'adsorption de RC ($C_0=40\text{mg/l}$)

t (min)	10	20	30	40	60	120	180
Abs	0.722	0.622	0.607	0.602	0.578	0.5645	0.556
$C_e(\text{mg/l})$	17.96	15.472	15.099	14.975	14.378	14.042	13.83
$Q_e(\text{mg/g})$	11.02	12.26	12.45	12.512	12.81	12.97	13.08
P%	55.1	61.32	62.25	62.56	64.05	64.89	65.42

II.2. Influence de la masse sur les rendements d'élimination des colorants**Tableau 1** : L'effet de la masse sur les rendements d'élimination de BM

m (g)	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14
Abs	1.7375	1.4275	1.4775	1.0695	1.0345	1.0	0.9985	0.997
$C_e(\text{mg/l})$	12.41	10.196	10.55	7.639	7.3892	7.3892	7.1321	7.12
$Q_e(\text{mg/g})$	3.794	8.17	5.9062	5.152	3.9408	3.9408	2.6808	2.299
P%	37.94	49.02	58.623	61.805	63.054	63.054	64.339	64.4

Tableau 2 : L'effet de la masse sur les rendements d'élimination de RC

m (g)	0.02	0.03	0.04	0.06	0.08	0.1	0.12	0.14
Abs	0.3915	0.342	0.319	0.3095	0.2985	0.2975	0.297	0.298
$C_e(\text{mg/l})$	9.738	8.507	7.935	7.699	7.4253	7.4004	7.388	7.4129
$Q_e(\text{mg/g})$	12.826	9.577	7.540	5.125	3.929	3.149	2.62	2.2476
P%	51.31	57.465	60.325	61.505	62.87	62.99	63.06	62.9335

II. 3. Influence de PH sur les rendements d'élimination des colorants**Tableau 1** : L'effet de PH sur les rendements d'élimination de BM

PH	2.86	3.59	4.36	5.05	7.78	10.80	11.31	12
Abs	2.416	2.3725	2.203	2.1665	2.0675	1.942	1.8005	1.7035
$C_e(\text{mg/l})$	17.257	16.946	15.735	15.475	14.767	13.871	12.8607	12.167
$Q_e(\text{mg/g})$	1.371	1.526	2.132	2.2625	2.61	3.0642	3.569	3.916
P%	13.715	15.27	21.325	22.625	26.165	30.645	35.7	39.165

Tableau 2 : L'effet de PH sur les rendements d'élimination de RC

PH	5.65	6.08	9.40	10.01	10.95	11.36	12.01
Abs	1.1325	1.127	1.1075	1.044	0.8995	0.821	0.717
C _e (mg/l)	14.408	14.338	14.0903	13.282	11.44	10.445	9.122
Q _e (mg/g)	2.7958	2.8307	2.954	3.358	4.277	4.777	5.438
P%	27.958	28.31	29.54	33.58	42.77	47.775	54.38

II.4 : Influence de température sur les rendements d'élimination des colorants**Tableau 1 :** L'effet de la température sur les rendements d'élimination de BM

T(c°)	20	25	30	35	40	45	50	55
Abs	1.6385	1.4585	1.3825	1.3835	1.1195	1.089	1.0565	1.041
C _e (mg/l)	11.703	10.417	9.875	9.8821	7.996	7.778	7.546	7.439
Q _e (mg/g)	4.1485	4.791	5.0625	5.0589	6.001	6.1107	6.226	6.280
P%	41.485	47.91	50.625	50.58	60.01	61.107	62.26	62.80

Tableau 2 : L'effet de la température sur les rendements d'élimination de RC

T(c°)	20	25	30	35	40	45	50	55
Abs	0.497	0.4825	0.459	0.383	0.259	0.159	0.157	0.156
C _e (mg/l)	12.363	12.002	11.4179	9.527	6.4427	3.9552	3.9054	3.8805
Q _e (mg/g)	3.818	3.998	4.291	5.2363	6.7786	8.022	8.04	8.059
P%	38.18	39.98	42.91	52.363	67.786	80.22	80.4	80.59

III. Les valeurs des Constantes de Freundlich et de Langmuir obtenues pour CA

Tableau 1 : Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption de RC

C_0	24	26	28	34	36	38	40	42	44	46	48
abs	0.218	0.227	0.265	0.343	0.407	0.451	0.480	0.504	0.545	0.579	0.609
C_e	5.422	5.659	6.604	8.544	10.124	11.218	11.95	12.54	13.56	14.41	15.16
Q_e	11.89	12.88	13.86	16.82	17.79	18.77	19.75	20.74	21.72	22.71	23.69
$1/C_e$	0.184	0.176	0.151	0.117	0.0987	0.0891	0.083	0.079	0.073	0.069	0.065
$1/Q_e$	0.084	0.077	0.072	0.059	0.056	0.0532	0.050	0.048	0.046	0.044	0.042
$\ln C_e$	1.690	1.733	1.887	2.145	2.3149	2.4176	2.480	2.529	2.607	2.668	2.718
$\ln Q_e$	2.475	2.556	2.629	2.823	2.879	2.9325	2.983	3.032	3.078	3.122	3.165

Tableau 2 : Valeurs des paramètres des modèles d'adsorption de BM

C_0	18	34	36	38	40	42	44	46
abs	1.12	4.55	4.605	5.81	6.33	6.295	7.41	7.465
C_e	8	32.5	32.892	41.5	32.892	44.964	52.928	53.3214
Q_e	8.44	14.725	15.6975	16.095	15.6975	17.8525	18.295	19.2675
$1/C_e$	0.125	0.03077	0.0304	0.0241	0.02212	0.02224	0.01889	0.01875
$1/Q_e$	0.11848	0.06791	0.0637	0.06213	0.0594	0.05601	0.05466	0.0519
$\ln C_e$	2.07944	3.48124	3.49326	3.72569	3.81141	3.80587	3.96894	3.97634
$\ln Q_e$	2.13298	2.68955	2.7535	2.77851	2.82346	2.88214	2.90663	2.95842

Résumé : Dans ce travail, nous étudions l'élimination de deux colorants organiques (Rouge Congo RC et Bleu de méthylène BM) par adsorption sur le charbon actif. L'adsorbant a été préalablement caractérisé. Une série d'expériences a été ensuite réalisée afin d'étudier l'influence sur la capacité d'adsorption de certains paramètres tels que la masse de l'adsorbant, le pH, le temps de contact, la concentration initiale des colorants, et l'effet de la température. L'ensemble des résultats obtenus montre que la cinétique d'adsorption des deux colorants sur le matériau est bien décrite par le modèle du pseudo second ordre. Les isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés sont décrites de manière satisfaisante par le modèle mathématique de Langmuir et Freundlich. D'autre part, l'étude thermodynamique a révélé que l'absorption est spontanée et endothermique.

Mots-clés : Adsorption; Bleu de méthylène; charbon actif; Rouge Congo ; isotherme.

Abstract : In this work, we study the removal of two organic dyes (red congo RC and methylene blue BM) by adsorption on activated carbon. The adsorbent has been previously characterized. A series of experiments was then carried out in order to study the influence on the adsorption capacity of certain parameters such as the mass of the adsorbent, the pH, the contact time, the initial concentration of the dyes and the effect of temperature. All the results obtained show that the kinetics of adsorption of the two dyes on the material is well described by the pseudo second order model. The adsorption isotherms of the adsorbent / adsorbate systems studied are described satisfactorily by the mathematical model of Langmuir and Freundlich. On the other hand, the thermodynamic study revealed that the adsorption is spontaneous and endothermic.

Keywords: Adsorption; Methylene blue; charcoal; Red Congo; isotherm.

ملخص: في هذه العمل نقوم بدراسة إزالة الأصبغة الأزرق الميثيلين و احمر كونغو عن طريق عملية الادمصاص بواسطة الكربون المنشط. وقد تم توصيف هذا الاخير سابقا سلسلة من التجارب , قمنا بها و الهدف منها دراسة تأثير بعض العوال مثل كتلة الكربون منشط , درجة الحموضة , وقت الاتصال , التركيز الاولي للأصبغة و تأثير درجة الحرارة على قدرة الادمصاص . أظهرت نتائج أن إيزوتارم الادمصاص (لونجمير , فروندليتش) استخدم لوصف ادمصاص الأزرق الميثيلين و احمر كونغو هما احسن عامل للارتباط . مجموع النتائج التي تم الحصول عليها تبين أن حركية امتزاز الاصبغة على المادة يوصف بشكل جيد من قبل نموذج من الدرجة الثانية . من ناحية اخرى بينت دراسة الحرارية ان الادمصاص عفوي و ماص للحرارة.

كلمات المفتاحية : الادمصاص, لأزرق الميثيلين , الكربون المنشط, احمر الكونغو , الأيسوثرم