REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DU LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master

Filière : **Génie des procédés**

Spécialité : **Génie Des Procédés De L'Environnement**

Etude comparative de la capacité d'absorbation d'un nouveau matériau à base de biomasse locale vis-à-vis un polluant organique

Présenté par :

- Mouzaoui Anfel
- Tahraoui Fatma

Encadré par :

Dr. Gasmi Amira

Pr. Benturki oumessaad

Promotion 2021/2022

Remerciement

*Je remercie tout d'abord, **ALLAH** de m'avoir donné la santé et la volonté pour terminer ce travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'Université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du **Mme BENTURKI Oumessaad** et **Mlle GASMI Amira***

*Je remercie vivement **Mlle GASMI Amira** qui nous a extrêmement aidés pour réaliser ce travail avec sa disponibilité, son savoir-faire, ses conseils, son guide constant, sa patience et tolérance et sa gentillesse.*

Je tiens à remercier vivement les jurésd'avoir accepté de présider et d'examiner ce modeste travail

Je remercie aussi l'équipe du Hall technologie de l'université de Médéa et les ingénieurs de laboratoire de la chimie et analyse physico-chimique

À tous mes collègues et amis qui m'ont soutenu et encouragé pour terminer ce travail.

.

Dédicaces

À ma mère, Tu m'as donné la vie, La tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste Travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu M'as toujours entourée.

À mon père, L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mes chères sœurs : Fethia ,Aicha et Zineb.

A mes chers frères : Mohamed et Sofiane.

A mes chères cousines : Fatima Zahra et Aicha.

À Ma collègue de travail : Fatima.

À toute ma famille et mes meilleurs amis.

Dédicaces

A ma mère, Tu m'as donné la vie, La tendresse et le courage pour réussir. Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte. En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tum'as toujours entourée.

À l'âme de mon père Allah yerhmou, L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu lui préserve une place dans son immense paradis Inchallah.

A ma chère sœur : Hadjer et Khadidja.

À mon cher frère : Mohamed.

À mes chères amies : Soumeya, Loubna, Nadjet, Kawter et Souad.

À Ma collègue de travail : Anfel.

À toute ma famille.

Sommaire

REMERCIEMENTS……

DEDICACE……..

SOMMAIRE…….....

LISTE D'ABREVIATION……...

LISTE DES SYMBOLES……....

LISTE DES FIGURES…….

LISTE DES TABLEAUX……

RESUME……..

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I: Généralités sur les Colorants

I.1 Introduction ……..…….....3

I.2 Définition du colorants……..3

I.3 Les colorants organique……3

I.4 Historique……..3

I .5 Origine des colorants……4

I .5.1 Les colorants naturels .....……...4

I .5 .1.1 D'origine végétale……..... ……4

I .5 .1.2 D'origine animale …….…….....4

I .5 .2 Les colorants synthétiques…….....5

I .6 Couleur et structure chimique…….……5

I .7 Classification et groupements chromophoriques des colorants…..…….....6

I .7.1 Groupe chromophore .....….....8

I .7.2 Groupe auxochrome…….…….....9

I.7.3 Classification selon la nature chimique…… 9

I.7.3.1 Les colorants azoïques…….....……..…..9

I.7.3.2 Les colorants anthraquinoniques……...…. ..... …10

I.7.3.3 Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane……..... 11

I.7.3.4 Les colorants polyméthiniques……..…… 11

I.7.3.5 Les colorants au soufre…….....11

I.7.3.6 Les colorants d'alambic……. ..... …..11

I.7.3.7 Les colorants quinoléiques…….. 12

I.7.3.8 Les colorants indigoïdes…….. 12

I.7.3.9 Les colorants xanthènes……. .....….12

I.7.3.10 Les colorants nitrés et nitrosés……. 12

I.7.4 Classification tinctoriale……..…….....13

I.7.4.1Colorants réactifs…….....13

I.7.4.2 Colorants directs…….....13

I.7.4.3 Colorants dispersés…. 13

I.7.4.4 Les colorants acides ou anioniques…. 14

I.7.4.5 Les colorants basiques ou cationiques…. ..... .14

I.7.4.6 Les colorants à mordants…. 14

I.7.4.7 Les colorants de cuve ..... ….14

I.8 Utilisation des colorants……..15

I.9 Toxicité des colorants……..15

I.10 Conclusion……..…16

Chapitre II: Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction…….....18

II.2. Généralité sur l'adsorption……18

II.3. Définition de l'adsorption……18

II.4.Types d'adsorption……...……...19

II.4.1.L'adsorption physique (Physisorption)……...19

II.4.2.L'adsorption chimique (Chimisorption)……19

II.5 Description du phénomène d'adsorption.....20

II.6 Capacité d'adsorption 21

II.7 Isothermes d'adsorption.....22

II.8 Classification des isothermes d'adsorption 22

II.8.1 La classe S 23

II.8.2 La classe L 23

II.8.3 La classe H..... 23

II.8.3 La classe C.....24

II.9 Modèles d'isothermes 24

II.9.1. Isotherme de Langmuir……..……...24

II.9.2. Isotherme de Freundlich……..…….……26

II.9.3. Isotherme de B .E .T……...……..27

II.10. Les paramètre influençant l'adsorption.....28

II.11. Conclusion……..28

Chapitre III : Généralité sur le charbon actif

III .1. Introduction ……...30

III.2.Définition de Charbon Actif ……..……..30

III.3.Propriétés physico-chimique ……..……..30

III.3.1.Propriétés physique ……..……...…….....30

III.3.1.1.Microstructure de C.A ……..…...……30

III.3.1.2.Texture de C.A (porosité) ……..…….…….……..31

III.3.2.Propriétés chimique ……...…….....32

III.3.2.1.Les compositions de C.A ……...……32

III.3.2.2.Propriété superficielle du charbon actif ……...……..…..33

III.3.2.3.Les fonctions de surface du charbon actif …….....……...34

III.3.2.3.1.Caractère acide d'un charbon actif …….……..……...……..35

III.3.2.3.2.Caractère basique de charbon actif …….……..…….35

III.4.Les types de charbon actif ……...……...……36

III.5. Aperçus bibliographiques sur la préparation des charbons actifs …….36

III.5.1. Préparation du charbon actif ……..38

III.5.2. La carbonisation ……39

III.5.3. L'activation du charbon actif……..39

III.5.3.1 Activation physiqu……39

III.5.3.2 Activation chimique ……39

III.6. conclusion ……40

Chapitre IV: Matériels et méthodes

IV.1 Introduction…….42

IV.2 Analyse par FTIR……42

IV.3 Préparation des solutions de colorant et appareils de mesure…….42

IV.3.1 Préparation des solutions de colorant pour spectroscopie UV/Visible……43

IV.3.2 Analyse par spectrophotomètre UV/Visible ……44

IV.3.3 Détermination de la longueur d'onde maximale……..45

IV.3.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage……..46

IV.4. conclusion……..…47

Chapitre V : Résultats de discussion

V.1 Introduction……..49

V.2 Analyse de la poudre de charbon actif par spectrophotométrie FTIR …….49

V.3. Etude l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption.....50

V.3.1.Introduction.....50

V.3.2.Effet du temps de contact.....50

V.3.3. Effet de la concentration……..51

V.3.4. Effet du pH..... 51

V.3.5. Effet de la température..... 53

V.4. L'isotherme d'adsorption 53

V.4.1. Type des isothermes d'adsorption …….. .....…53

V.4.1.1. Modélisation des isothermes d'adsorption…….54

V.4.1.1.1.Modèle de Langmuir ……..…..…….……..54

V.4.1.1.2. Modèle de Freundlich.……..…….,,,,55

V.4.1.2. Modélisation d'ordre de cinétique ……..…….……..…56

V.4.1.2.1. Modèle du pseudo-premier ordre ……..…….56

V.4.1.2.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre ……..……. . 56

V.5. conclusion……56

CONCLUSION GENERALE 58

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des abréviations

A : Absorbance.

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN : acide ribonucléique

BET : Méthode de Brunnauer, Emett et Teller pour mesurer de la surface spécifique

Cte : Constante.

CAC : charbon actif commercial

FTIR : infrarouge à transformée de Fourier.

FB : fuchsine basique

IR : infrarouge

K_f : Constante de freundlich.

pH : potentiel hydrogène.

UV : Ultraviolet.

Liste des symboles

C : concentration (mg/l).

C_0: Concentration initiale du substrat (mg/l).

Ct: Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t ».

Ce: Concentration du substrat à l'équilibre (mg/l).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

L : Epaisseur de la cellule optique.

m : Masse du support (g).

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (mg/g).

Qe: Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

Q: Quantité ultime de soluté adsorbé (mg).

S : surface (cm^2).

T : Température (C°).

t : temps (min).

V : Volume de solution (substrat) (L).

λ: Longueur d'onde maximale.

1/n : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

α : Coefficient d'adsorption.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

R2 : coefficient de corrélation

Kl : constantes de Langmuir caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

Kf : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

Liste des figures

Figure I. 1 : Principaux chromophores…….…..8

Figure I. 2 : Colorant Azoïque……..…….... 10

Figure I. 3 : Colorant Anthraquinonique……...……. 10

Figure I. 4 : Colorant Triphénylméthane……...……...11

Figure I. 5 : Colorant Diphénylamine……...……..….11

Figure I. 6 : Colorant Polyméthiniques…….....…….....11

Figure I. 7 : Colorant Phtalocyanines…….……..…….…. .. 12

Figure I. 8: Colorant Indigoïde……..…….…….…….... .. 13

Figure I. 9 : Colorant Xanthènes……..…….……..…….. ….13

Figure I. 10 : Colorant Nitrés et Nitrosé……..…….…… 13

Figure I. 11 : Colorant Direct……..…….……. ……14

Figure I. 12 : Colorant à Mordant ……...……..15

Figure I. 13 : Colorant de Cuve ……...…….....15

Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique 18

Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux …… 20

Figure II.3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....21

Figure II.4 : Modèle d'adsorption en monocouche.....23

Figure II.5 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir 24

Figure II.6 : Isotherme d'adsorption 25

Figure II.7 : Courbe expérimentale de Freundlich.....26

Figure II.8 : Modèle d'adsorption en multicouches.....27

Figure III.1 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique Du graphe ……..32

Figure III.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif ……. … ..32

Figure III.3 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif…… …….34

Figure III.4 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif ……..… 35

Figure III.5: Groupements oxygénés à caractère basique……..…36

Figure III.6: Les étapes de fabrication du charbon actif……...39

Figure IV.1: Spectrophotomètre FTIR-8400…….43

Figure IV.2: Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240……45

Figure IV.3 : Spectre UV/Visible du Fuchine basique 6mg/l……...46

Figure IV.4 : Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λ_{max}.....47

Figure V.1 : Spectre FTIR de poudre de charbon actif avant l'adsorption……49

Figure V.2 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption de la FB sur la poudre de CAC (C_0 = 100mg/L)……..……50

Figure V.3 : Effet de la concentration initiale…….51

Figure V.4 : Effet du pH…….52

Figure V.5 : Effet de la température……...53

Figure V.6 : Isotherme d'adsorption du FB sur le charbon actif…….54

Figure V.7 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir…54

Figure V.8 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich….55

Figure V.9 : Cinétique d'adsorption de FB par CA modèle de pseudo premier-ordre…56

Figure V.10 : Cinétique d'adsorption de FB par CA modèle de pseudo deuxième-ordre 57

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification standard des colorants 7

Tableau I.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante…… 9

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption.....19

Tableau III.1 : Classification de la taille de la déférence pores selon L'TUPAC……..…33

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de FB……... 44

Tableau IV.2: Absorbance à 544 nm en fonction de la concentration de FB…….47

Tableau V.1 : Constantes et coefficient de corrélation de l'isotherme de Langmuir……..55

Tableau V.2 : Constantes et coefficient de corrélation de l'isotherme de Freundlich…….55

Tableau V.3 : Paramètres cinétique selon le premier ordre……56

Tableau V.4 : Paramètres cinétique selon le deuxième ordre…….57

ملخص

ركز العمل الحالي على الدراسة حركة امتزاز صبغة الفوشسين االساسية من محلول مائي باستخدام الكربون المنشط كممتاز. تم تحديد ظروف االمتزاز المثلى من خالل تغيير االس الهيدروجيني للمحلول ، والتركيز االولي للصبغة ، ووقت التالمس ودرجة الحرارة. أظهرت النتائج التجريبية للمعلمات المحسنة أن الكمية الممتصة من صبغة الفوشسين االساسية على الكربون المنشط تزيد عن09 مجم/ جم عند درجة حموضة قاعدية وتركيز= 099 مجم/ لتر بزمن تالمس يساوي029 دقيقة
تم تركيب بيانات التوازن من خالل نماذج النجمير وفريندليش متساوي الحرارة ، ونموذج الدرجة الثانية الزائف يصف الخواص الحركية بشكل أفضل. تم إجراء دراسة مميزة على الفحم بواسطة االشعة تحت الحمراء . يشير امتزاز الفوشسين االساسي إلى استخدامه المحتمل كممتاز إلزالة االصباغ من المحاليل المائية

الكلمات المفتاحية: االمتزاز ، الفوسشين االساسي ، متساوي الحرارة ، الكربون المنشط ، الخواص الحركية

Résumé

Le travail actuel s’est concentré sur l'étude paramétrique et la cinétique de l'adsorption du colorant Fuchsine basique à partir d 'une solution aqueuse en utilisant le charbon actif comme adsorbant. Les conditions optimales d'adsorption ont été identifiées en faisant varier le pH de la solution, la concentration initiale de colorant, le temps de contact et la température. Les résultats expérimentaux pour les paramètres optimisés, ont montré que la quantité absorbée du colorant Fushine Basique sur le charbon actif dépassent 90mg/g à un pH basique et concentration = 100mg/l avec un temps de contact égale à 120 minutes. Les données d'équilibre ont été ajustées par les modèles de Langmuir et Freundlich
iotherme, et un modèle de pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique. Une étude caractéristique se fait sur le charbon par FTIR. L'adsorption de la fuchsine basique indique leur application potentielle en tant qu'adsorbant pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses.

Mots clés : adsorption, fuschine basique, isotherme, charbon actif, cinétique

Abstract

The current work focused on the parametric study and kinetics of the adsorption of the basic dye Fuchsin from an aqueous solution using activated carbon as adsorbent. Optimal adsorption conditions were identified by varying the solution pH, initial dye concentration, contact time and temperature. The experimental results for the optimised parameters, showed that the amount absorbed of Fushine Basic dye on activated carbon exceeded 90mg/g at basic pH and concentration = 100mg/l with a contact time equal to 120 minutes.

The equilibrium data was fitted by the Langmuir and Freundlich isotherm models, and a pseudo-second order model best describes the kinetics.
A characteristic study is carried out on activated carbon by FTIR. The adsorption of basic fuchsin indicates their potential application as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solutions.

Key words: adsorption, basic fuchsin, isotherm, activated carbon, kinetics

Introduction générale

La pollution industrielle présente aujourd'hui un réel danger pour l'être humaine et son entourage en raison de leur toxicité, de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Les colorants sont couramment utilisés dans les secteurs de l'imprimerie, de l'alimentation, des cosmétologies et des produits cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique, la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs.

Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres. Pour leurs majorité, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Les effluents de l'industrie sont souvent chargés de polluants peu ou non biodégradable et leur impact sur la faune et la flore est très néfaste. De ce fait, une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, et qui contribuerait à lutter contre la pollution s'impose [1-3].

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Il plusieurs techniques de traitement ont été abordées, parmi elles se trouvent les techniques physiques, chimiques et biologiques qui ont été développées et testées dans le traitement des effluents chargés en colorants. Parmi les procédés classiques de traitement des rejets colorés, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre [1-3]

Notre travail de recherche a pour but de faire une étude comparative de la capacité d'absorbation d'un charbon actif commercial pour adsorber des colorants contenus dans l'eau et de voir la performance de notre procédé de traitement on étudiant l'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité d'élimination des colorants.

Ce mémoire s'organise en trois chapitres :

- **Le premier chapitre** présente une synthèse biographique qui rassemble des données sur les colorants, leur utilisation leur toxicité ainsi que leur mode d'élimination.
- **Le deuxième chapitre** porte des généralités sur l'adsorption et ses différents modèles
- **Le troisième chapitre** est basé sur le charbon actif.
- **Le dernier chapitre** est consacré à l'étude de l'élimination de la fuchsine basique par adsorption. Pour ce faire, l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la quantité absorbée du ce colorants sera étudiée avec une caractérisation structurale par infrarouge des solutions traitées et des adsorbants obtenus après adsorption du colorant, suivie une étude cinétique de cette réaction.

Et enfin nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

Chapitre I
Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière » Goethe, La théorie des lumières, 1810. Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur.

Les colorants sont omniprésents. Ce sont des composés chimiques organiques qui peuvent être naturels ou de synthèse. Ils se fixent à une matière durablement afin de la faire changer de couleur. On les retrouve dans l'industrie textile, la chimie, la biologie ainsi que dans l'agroalimentaire [1- 5]

I.2. Définition du colorant

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite et modifie sa couleur. Ils sont présents par exemple dans les encres, les aliments, les matières plastiques. [6]

I.3.Les colorants organiques

Les colorants organiques (espèces chimiques organiques) peuvent être des colorants à condition d'absorber une partie des lumières colorées du spectre visible. Une telle absorption est rendue possible grâce à des groupements dits « chromophores » constitués d'une série d'au minimum sept doubles liaisons conjuguées.

Le domaine des longueurs d'ondes des rayonnements absorbés (la couleur de l'espèce chimique) dépend du nombre total de doubles liaisons conjuguées mais aussi de la présence de groupement dits « auxochrome » qui vient accentuer les effets de la conjugaison. Plus le nombre de liaisons conjuguées et de groupement auxochromes est important et plus longueurs d'ondes des lumières absorbées augmente [6].

I.4. Historique

Les pigments et les colorants sont des matières colorantes organiques ou minérales, naturelles ou synthétiques, utilisées pour apporter une couleur déterminée à un milieu ou une surface.

- Egypte ancienne : utilisation de colorants naturels : coloration avec de la garance (rouge), de l'indigo et de la pourpre.

Amérique précolombienne : utilisation de la cochenille (rouge) et de l'indigo.

- 16ème siècle : utilisation de la cochenille et du campêche (bois riche en tanin d'Amérique tropicale)

• 19ème siècle : les colorants sont systématiquement étudiés chimiquement.

• 1834 : F.F. Runge isole l'aniline à partir du goudron de houille. (L'aniline est à la base de la fabrication de certains colorants).

• 1856 : W.H. Perkin synthétise la mauvéine et construit la 1ère grande usine de colorants synthétiques. [14]

I .5.Origine des colorants

Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine naturels ou ceux issus de la synthèse chimique.

I.5.1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité dans le règne végétal. [14]

I .5 .1.1. D'origine végétale

L'alizarine ($C_{14}H_8O_4$) et la purpurine ($C_{14}H_8O_5$) sont des substances colorantes rouges extraites des racines de Rubiatinctorum plus connue sous le nom de garance qui est une plante herbacée des régions chaudes et tempérées. D'autres colorants rouges sont tirés de plantes comme la betterave, certains arbres ou lichens [14].

I .5.1.2. D'origine animale

La pourpre de Tyr, qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain provient d'un mollusque de la Méditerranée, le murex une cochenille du Mexique, Coccus cacti (car on la trouve sur les cactus), fournit un rouge écarlate, le carmin, utilisé pour la teinture de la laine et de la soie et maintenant utilisé dans l'industrie agroalimentaire (E120) et dans la fabrication des cosmétiques. Enfin, Kermès Ilicis (appelée kermès ou «cochenille des teinturiers ») a servi à teindre des textiles en écarlate [14].

I .5 .2. Les colorants synthétiques

Les principaux colorants sont aujourd'hui d'origine synthétique. En 1856, William Henry Perkin découvre le premier colorant de synthèse : la mauvéine. Ces colorants sont cependant parfois problématiques. Le plus souvent, ils sont identifiés comme cancérigène, par exemple le E129 qui est un colorant rouge utilisé pour de nombreux aliments. Nous pouvons aussi

observer que certains colorants sont allergisants. Les colorants synthétiques ont été conçus afin d'avoir une durée de vie plus longue que les colorants naturels. Ils donnent des couleurs plus intenses.

De plus, ils sont utilisés en plus petites quantités et donc moins onéreux que les colorants naturels [16].

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance. Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille.

En général, ce sont les composés organiques insaturés et / ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants .Une molécule type de colorant est généralement constituée de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant.

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux [14].

I .6. Couleur et structure chimique

Dans une molécule, les électrons possèdent une énergie associée à l'orbitale moléculaire qu'ils occupent. Les différents niveaux d'énergie électronique sont quantifiés et généralement très distants les uns des autres de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des énergies importantes de l'ordre de 400 kJ mol-1. Seul un rayonnement suffisamment énergétique, donc de courte longueur d'onde, peut les provoquer et pratiquement les spectres électroniques sont observés dans l'ultraviolet ou éventuellement dans le visible. Dans l'ultra violet (200-400 nm), on observe une absorption associée à la présence de groupes chromophores non saturés présentant des électrons π et / ou des doublets libres d'électron dits non liants situés sur des hétéroatomes comme l'oxygène ou l'azote. De plus, les spectres sont fortement modifiés par des particularités de structure comme la conjugaison de liaison multiples qui simultanément déplace le maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le visible, et augmente l'intensité d'absorption. Si l'absorption reste limité au domaine de l'ultraviolet, la substance est incolore.

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

Ces molécules de colorants possèdent aussi, souvent, des groupes auxochromes, "rehaussant" la coloration et dont les doublets libres participent également au système conjugué entraînant ainsi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. [15]

I .7. Classification et groupements chromophoriques des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

Du point de vue atomistique, les colorants peuvent être soit inorganiques (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique).

De plus, le colorant, qu'il soit organique ou inorganique, peut être d'origine naturelle ou synthétique. Une autre classification repose sur le critère suivant : un colorant peut exister à l'état solide (on parle de pigment) ou être en solution (la terminologie colorant est conservée). Ces deux termes sont traduits en anglais par *pigment* et *dyes,* respectivement.

Un pigment consiste en une petite particule qui est insoluble dans l'environnement chimique ou il est appliqué. En d'autres mots, le pigment, pour fixer un substrat, doit être mélangé à certains additifs [63, 64]. Le processus de coloration (*dyeingprocess*) est généralement réalisé en phase liquide (le colorant étant partiellement, voire totalement soluble dans le solvant) et, contrairement au pigment, le colorant doit posséder une affinité spécifique avec son substrat**.**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense, le tableau (I.1) représente les groupes chromophores et auxochromes classés par intensité décroissante. Un auxochrome est dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence d'adsorption d'un chromophore.

Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'adsorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences

d'adsorption, alors qu'un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de double et de simples liaisons.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons p diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy,alkoxy…) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [5].

Tableau I.1 : Classification standard des colorants [21]

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique	**Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application**
- Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	- Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique	**Classe spéciale des colorants**
- Colorants basiques	- Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

I .7.1. Groupe chromophore

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons (voir figure I.3). L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Les chromophores sont donc responsables de l'aspect coloré des colorants organiques comme tente de l'expliquer la théorie de Witt. En effet, certains rayonnements sont absorbés tandis que d'autres sont reflétés, diffusés ou transmis [19].

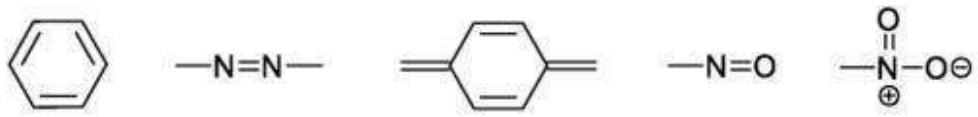


Figure I. 1 : Principaux chromophores

Les chromophores déterminent la coloration des molécules. Les différents types identifiés sont :

- Un chromophore qualifié de radical : c'est à dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée. Un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple
- Un chromophore ionique : Par exemple dans le triphényl méthyle : $(C_6H_5)_3 - C^+$

-Un chromophore bipolaire où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle C = O où le carbone est saturé mais où la double liaison est plus attirée par l'oxygène. Où le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé, il s'agit d'un carbocation.

La théorie qui unie la constitution chimique d'une molécule à sa couleur à été élaborée progressivement, chaque théorie nous rapproche encore plus d'une théorie plus précise, on peut classer les colorants en fonction de la nature de leur groupe chromophore, on distingue ainsi plusieurs familles de colorants [17].

I .7.2. Groupe auxochrome

Les groupes auxochromes, qui permettent la fixation des colorants sur les substrats, sont essentiellement :

- Des groupes acides, permettent aussi une meilleure solubilité dans l'eau.
- Des groupes basiques (surtout du **-NH2 et SO3-** parfois).

Pour fixer les atomes chromophores sur le "substrat", les auxochromes peuvent par exemple utiliser leur forme polaire, c'est-à-dire sous forme d'ion. En effet, leur électronégativité crée des liaisons ioniques qui fixent le colorant sur le substrat.

La deuxième propriété importante des groupes auxochromes est "d'amplifier la couleur", c'est-à-dire d'élargir les bandes d'absorption. Ils peuvent le faire vers les petites longueurs d'onde (effet hypsochrome) ou vers les grandes (effet bathochrome) croissante [20], le tableau suivant présente les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Tableau I-2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire ($-NR_2$)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO2)	Alkoxyl (-OR)
Sulfur (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.7.3. Classification selon la nature chimique

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

I.7.3.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est

actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de laproduction mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation (figure I.2) [22- 24].

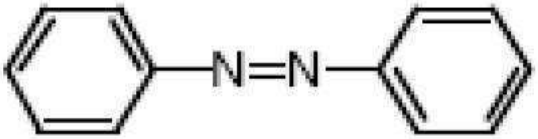


Figure I. 2 : Colorant Azoïque

I.7.3.3.Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent découvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [25].

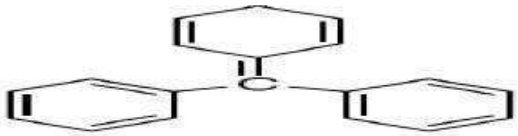


Figure I. 4 : Colorant Triphénylméthane

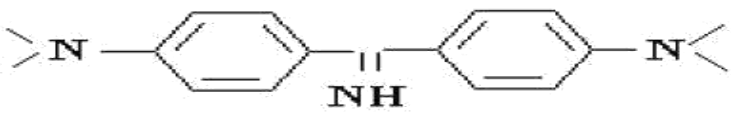


Figure I. 5 : Colorant Diphénylamine

I.7.3.4. Les colorants polyméthiniques

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (**-CH=)** ou (**-CR=)** (figure I.6) [25].

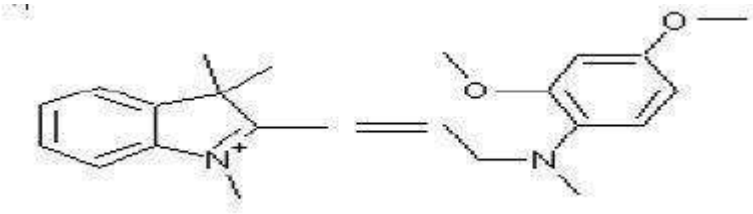


Figure I. 6 : Colorant Polyméthiniques

I.7.3.5. Les colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [25].

I.7.3.6. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [26].

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Figure I.7) [25].

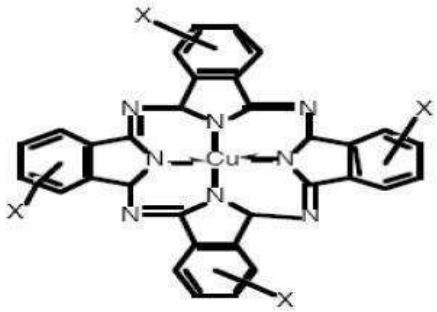


Figure I. 7 : Colorant Phtalocyanines

I.7.3.7. Les colorants quinoléiques

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quilonéine et n-quilondiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements amino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [26]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

I.7.3.8. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes (figure I.8) tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, leshomologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [27,28]

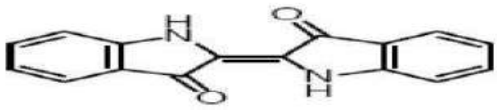


Figure I. 8 : Colorant Indigoïde

I.7.3.9. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (figure I.9) [29 ,30].

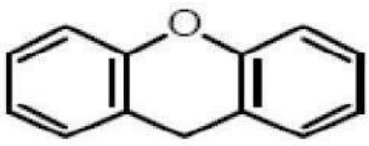


Figure I. 9 : Colorant Xanthènes

I.7.3.10. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro

(-NO2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). (Voir figure I.10) [29 ,30]

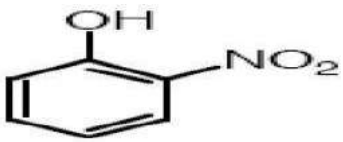


Figure I. 10 : Colorant Nitrés et Nitrosé

I.7.4. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

I.7.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type thiazidiques ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [30].

I.7.4.2. Colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négative sélectrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

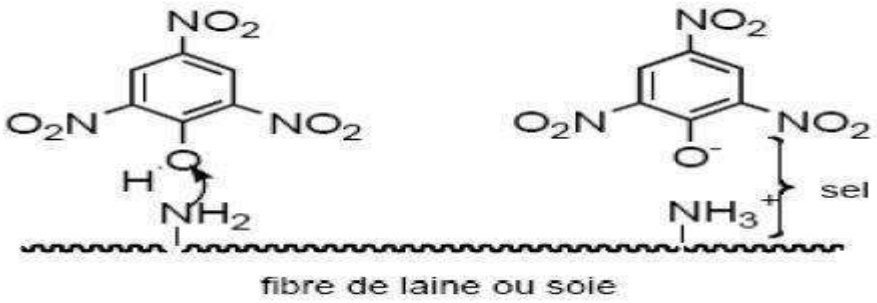


Figure I. 11 : Colorant Direct [31]

I.7.4.3. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.7.4.4. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [31].

I.7.4.5. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.7.4.6.Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (figure I.12).

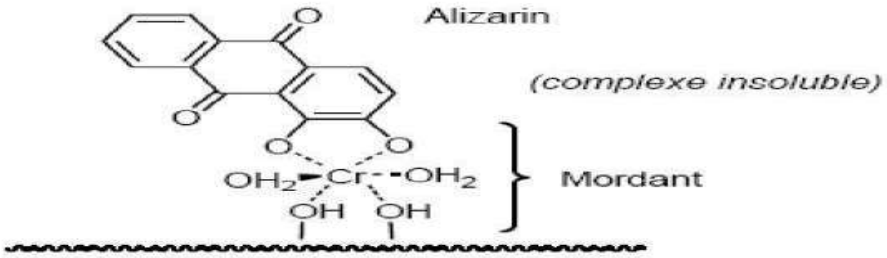


Figure I. 12 : Colorant à Mordant [31]

I.7.4.7. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par le ré oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

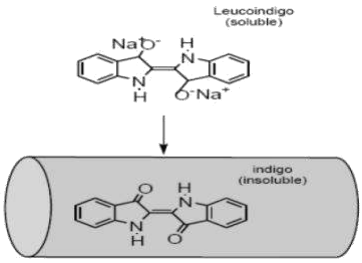


Figure I. 13 : Colorant de Cuve [31]

I.8.Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques)
- encre, papier (imprimerie)
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [31]

I.9. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui différent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [32 ,33] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de barium et de plomb.

Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [34].

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné une synthèse bibliographique sur les colorants qui sont de plus en plus utilisés dans diverses industries. Mais ces colorants posent des problèmes majeurs dans leur dégradation et leur élimination surtout s'ils sont présents dans les effluents en raison de leur teneur élevée en matière organique, ce qui provoque des effets nocif pour l'environnement et la santé humaine.

Chapitre II
Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

Différentes techniques de dépollution des effluents sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, on peut citer les procédés de précipitation chimique, la coagulation- floculation, l'échange ions, l'Electrolyse, les procédés membranaires, l'extraction liquide- liquide et l'adsorption, etc. Ce dernier procédé est le plus utilisé dans la réduction de la concentration des polluants dans les effluents. Néanmoins, La plupart de ces techniques présentes des couts d'exploitation élevés et dans certains cas, sont limités en termes de rendement d'élimination des métaux [37].

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [38].

II.2. Généralité sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [39]. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique [38].

II.3. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaze pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [38].

II.4. 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.

II.4.1. L'adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure II.1).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [40].

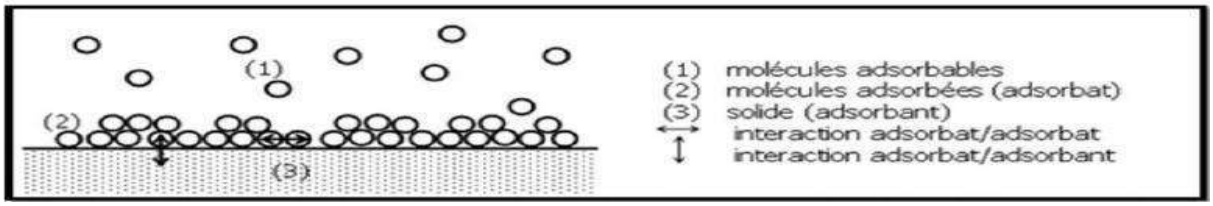


Figure II.1 : Schéma de l'adsorption physique

II.4.2. L'adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par : -Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

-Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

- La non-réversibilité.

-Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certainsadsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [39].

Tableau II.1 : Principales différences entre les deux types d'adsorption [41]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 6Kcal/mole	< 10Kcal/mole
Température du processus	Favorisée par un abaissement de la température	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

II.5. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure suivante représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [42]**.**

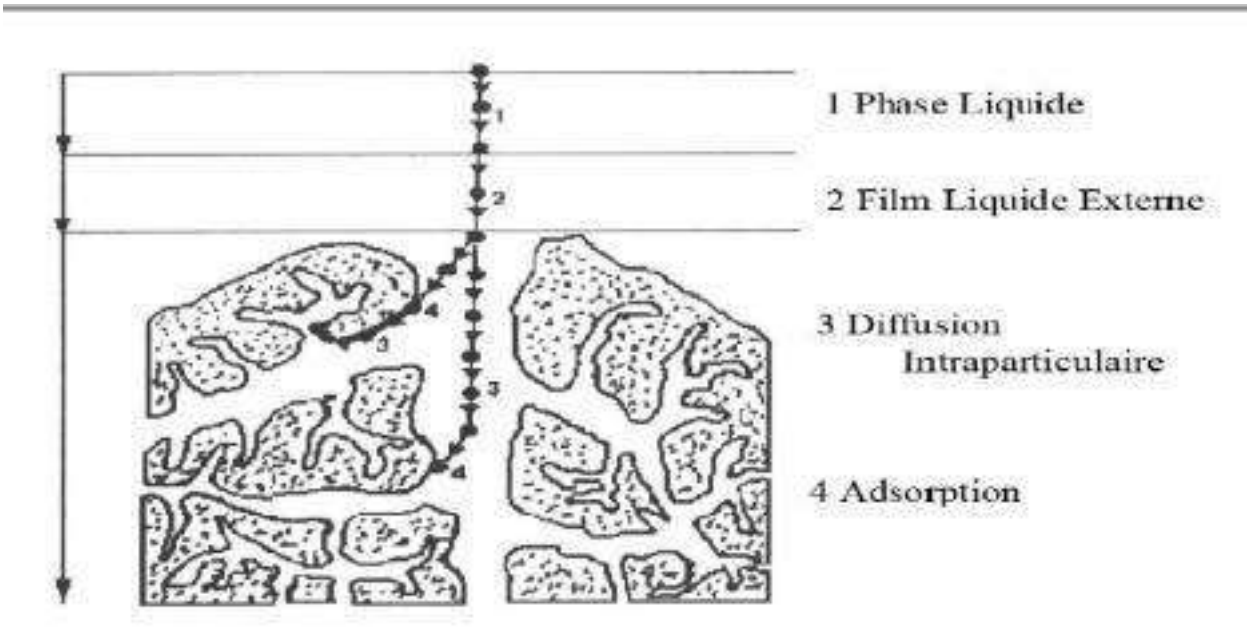


Figure II.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [43]

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

1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2) Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3) Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [44].

II.6.Capacité d'adsorption

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

$$Q = \frac{C - Ce\ V}{m} \qquad (II.1)$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C : Concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0.

Ce : Concentration du substrat (mg/l) à l' instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de solution (substrat) (litre).

M : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [45,46].

II.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions

mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [45,46] Elles permettent essentiellement :

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

II.8.Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue 4 principales classes d'isotherme d'adsorption : la classe **S** (Sigmoïde), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante).

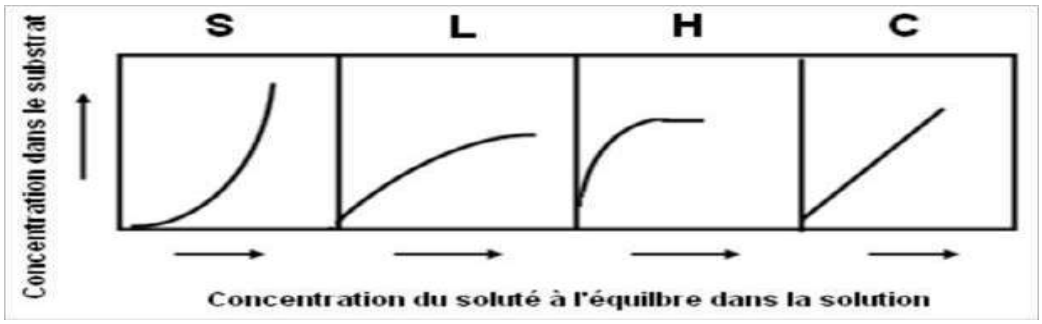


Figure II.3 : Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al [47]

La classification des différentes isothermes tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses [48].

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

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

II.8.1. La classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se

regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [49].

II.8.2 La classe L

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales [49].

II.8.3 La classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [49].

II.8.4 La classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [49]

II.9 Modèles d’isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de Langmuir et celle de Freundlich.

II.9.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques [45,50]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [51].

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

Ce modèle est compatible avec la saturation. Son point faible est de supposer une monocouche, ce qui n’est pas toujours vrai [52].

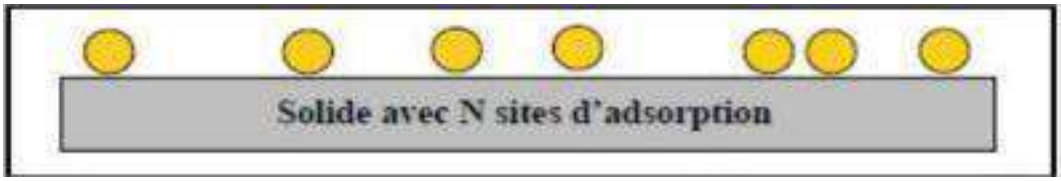


Figure II.4 : Modèle d’adsorption en monocouche [52]

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

$$= \frac{0 \cdot 0}{1+} \quad \text{(II.2)}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

α : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle à pour équation :

$$\frac{1}{} = \frac{1+ .}{} = \frac{1}{} + \frac{1}{} \quad \text{(II.3)}$$

Cela permet de déterminer les paramètres : Q_0 et α En représentant :

$$^1 = (\ ^1) \text{ (II.4)}$$

Nous pouvons déduire à partir de la figure suivante :

Q_0, à partir de l'ordonnée à l'origine. **α**, à partir de la pente.

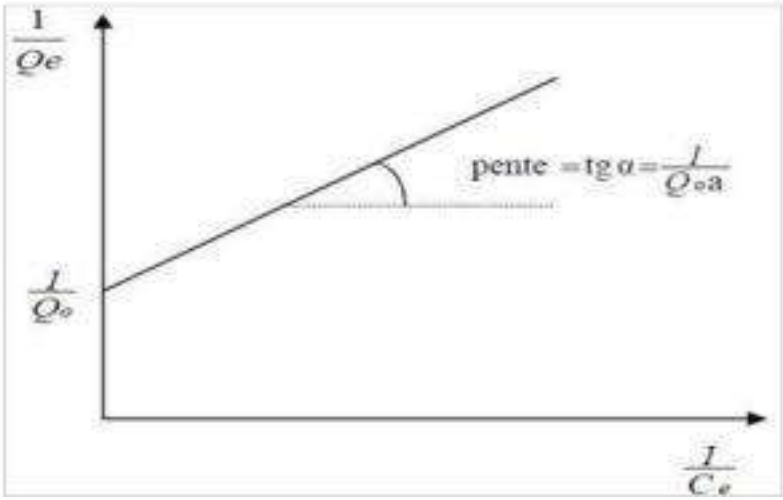


Figure II.5 : Modélisation de l'isotherme de Langmuir.

On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par Q_e= f (C_e) et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation.

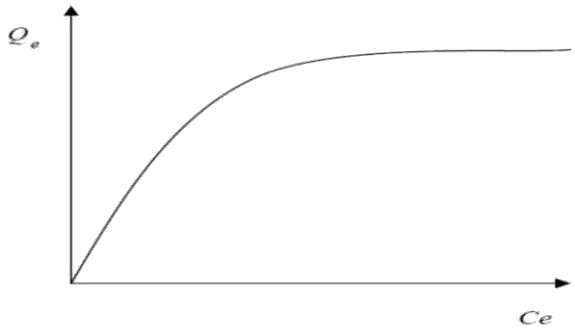


Figure II.6 : Isotherme d'adsorption.

II.9.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

(II.5)

Ou :

Q_e: Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f: Constante de Freundlich.

1/n : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

ln ln = ln + 1 − (II.6)

Cela permet la détermination de et de 1/n en représentant : ln = (ln) (II.7)

On note que : pour / >1, On a une forte adsorption tandis que pour / < 1, on a une faible adsorption

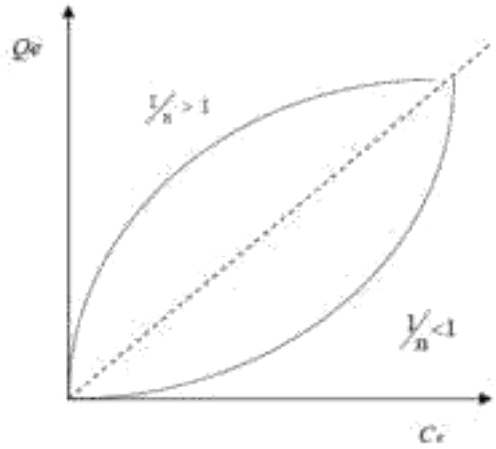


Figure II.7 : Courbe expérimentale de Freundlich

II.9.3 Isotherme de B .E .T

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche (figure suivante) [52].

L'isotherme de B .E .T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- chaque couche adsorbée a l'équation de Langmuir.
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2éme couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur.
- la chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\mathbf{Q=}\ Q\ \ \mathbf{. A .Ce\ /\ [(Cs\ -Ce)\ [1+\ (A-1)\ Ce/Cs]} \qquad \text{(II.8)}$$

Où :

Q : Quantité de soluté adsorbée (mg).

Ce : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg).

Cs : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l).

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

$\mathbf{Q_m}$: Quantité ultime de soluté adsorbé (mg) [53].

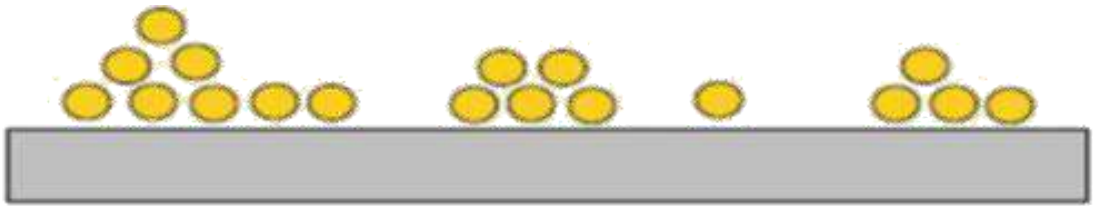


Figure II.8 : Modèle d'adsorption en multicouches [52].

II.10. Les paramètre influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,…), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules…) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques…) [54].

II.11. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons définie l'adsorption comme étant une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isothermes d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

Chapitre III
Généralités sur le charbon actif

III.1. Introduction :

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisé pour enlever seulement les différents types de colorants **[55,56, 57, 58,59]** mais sont également employé pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal **[60, 61,62],** les phénols **[63, 64,65],** les hydrocarbures chlorés **[66]**, les substances humiques **[67]**, les composés organiques qui causent le goût et l'odeur **[68,69]**…etc. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile.

III.2. Définition de Charbon Actif :

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau adsorbant noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente [7]. Constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse [8]. Le charbon est un combustible fossile d'origine organique. Il est le résultat de la transformation de biomasse (résidus de forêts notamment) enfouie dans le sol au cours des temps géologiques [9].

III.3. Propriétés physico-chimiques

III.3.1. Propriétés physiques

III.3.1.1 .Microstructure de CA

La microstructure des charbons actifs contient des Unités Structurales de Base (USB) qui sont proches de celles du graphite pur [10]. Cette microstructure se présente sous la forme d'un empilement de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers voir Figure suivante .La structure du graphite est représentée sur la Figure où l'on remarque que les atomes de carbones sont rangés par plans parallèles successifs distant de 0, 335 nm. Sur chaque plan parallèle les atomes de carbones constituent un réseau d'hexagones de 0,142 nm de côté ayant un atome de carbone à chaque angle. Les charbons actifs présentent une structure amorphe faite d'USB et proche du graphite plus ou moins relié entre eux [11].

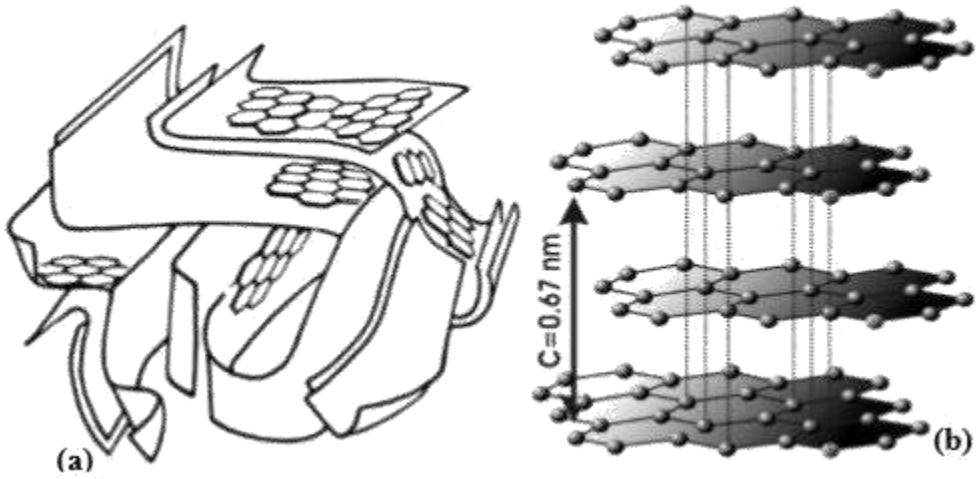


Figure III.1 : (a) Représentation de la microstructure d'un charbon actif, (b) Vue symbolique du graphite [11].

III.3.1.2.Texture de C.A (porosité) :

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC (International Union of Pure and AppliedChemistry) est fondée sur leurs tailles) [12]. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores [13].

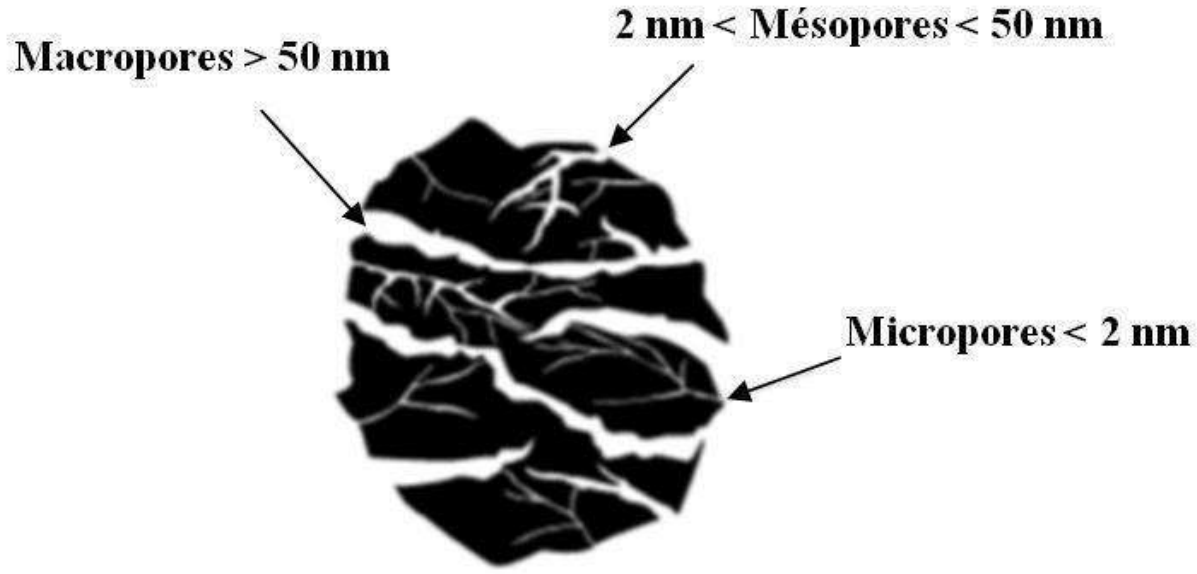


Figure III.2 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [13].

Tableau III.1 : Classification de la taille de la déférence pores selon L'IUPAC

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm^3/g)
Macropores	Supérieure à 50	0.2-0.8
Mésopores	Comprise entre 2-50	0.02-0.1
Micropores	Inferieure 2	0.2-0.6

Les macropores 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 carbone. Si les macropores ne sont pas importants quant à leur capacité adsorbé en grande quantité, ils interviennent de façon très important sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les macrospores

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

Les mésopores, qui découlent des macrospores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille [14].

III.3.2.Propriétés chimiques :

III.3.2.1.Composition globale du charbon actif :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, …) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l' origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S…) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines…) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution [15].

III.3.2.2.Propriétés superficielles du charbon actif :

Comme il a été suggéré précédemment, les irrégularités et l'existence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) dans la structure cristalline du charbon actif permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant (nature dépend essentiellement du matériau initial) et des procédés d'activation [16,17] .Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques. Les techniques spectrales (IR), polarographiques et les titrations ont permis de caractériser certaines fonctions (figure I.3).

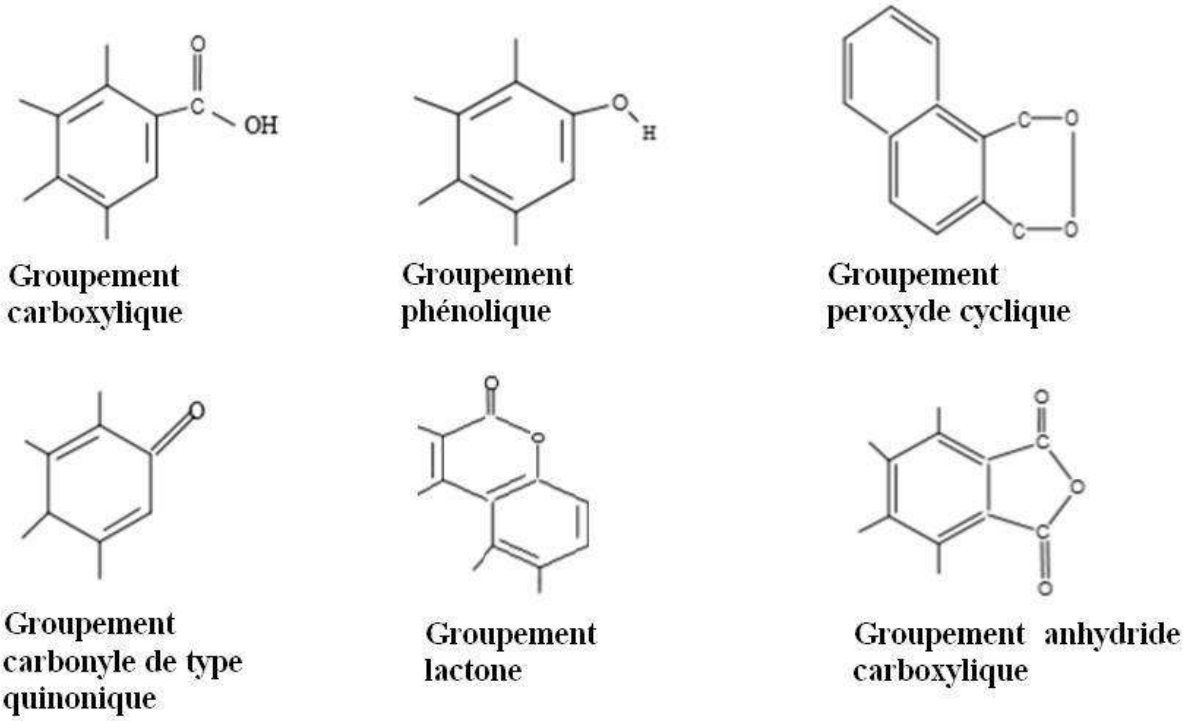


Figure III.3 : Principaux groupements fonctionnels oxygénés de la surface du charbon actif [16,17].

Les fonctions acides comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles (de type quinoniques) et lactones sont les plus courants. Ces groupements de surface interviennent en particulier sur le caractère hydrophile du charbon actif et sur son potentiel électrocinétique [16].

III.3.2.3 Les fonctions de surfaces du charbon actif :

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface [18]. Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs [16].

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés, soufrés ou halogénés.

Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [19]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques [16].

Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge électrique qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme le montre la figure suivante, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsqu'il est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant [18]. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [19]. Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [20].

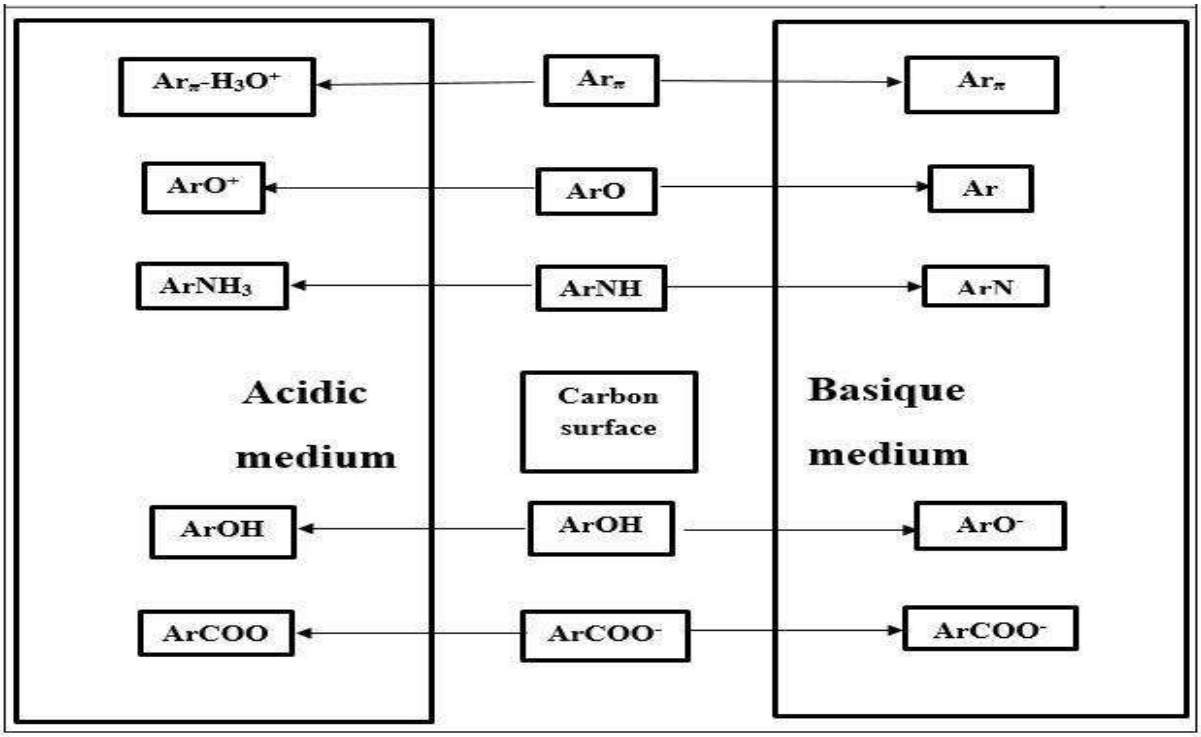


Figure III .4 : Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [20].

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [16].

III.3.2.3.1 Caractère acide d'un charbon actif :

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyles (Ph-C=O). Ces fonctionsdonnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [19]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [21].

III.3.2.3.2 Caractère basique d'un charbon actif :

Pour certains charbons actifs, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène) (figure 1.5). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [22]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû
à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O22-).
Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [23].

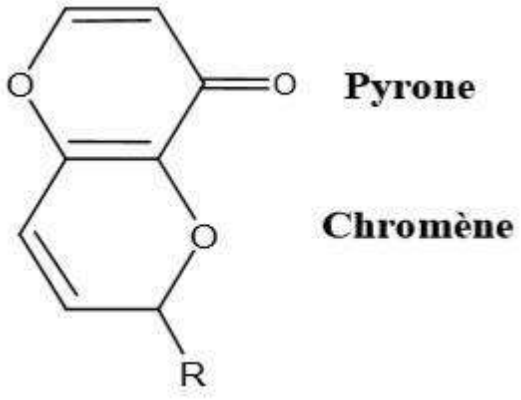


Figure 1II.5 : Groupements oxygénés à caractère basique [24].

Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques. Récemment, il a été montré que les complexes oxygénés de surface des charbons activés peuvent être caractérisés par des combinaisons de différentes techniques. Ainsi, des méthodes comme l'adsorption de l'eau analysée, l'immersion calorimétrique, le titrage des fonctions oxygènes dosés par la méthode de Boehm sont généralement utilisées.

III.4. Les types de charbon actif :

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en grain, en poudre, en bâtonnets, en texture, en extrudé, soit sous forme de fibres [25]. Les plus utilisés sont généralement sous forme de grain et poudre.

III.5. Aperçus bibliographiques sur la préparation des charbons actifs :

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

El Nemr et al. **[70]** ont étudié l'adsorption de direct N bleu 106 sur CA synthétisé à partir de pelés d'orange, ils ont trouvé que ce CA a un avenir comme adsorbant pour l'élimination des colorants anioniques.

Dawood et Sen [71] ont étudié l'élimination de rouge congo à partir des solutions aqueuses par pin cru et un cône de pin traité par un acide (HCl). Ils ont constaté que l'adsorption de rouge gongo sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RG, le temps de contact, la température de système et elle diminue avec l'augmentation de pH de la solution et la quantité d'adsorbant utilisée.

Hameed et Nasuha [72] ont étudié l'adsorption de bleu de méthylène sur un charbon actif préparé à partir de résidu du thé, modifié par hydroxyde de sodium (NaOH), qui évalué son efficacité dans l'élimination de BM. Ils ont trouvé bonne résultat pour l'élimination des colorants cationiques avec un adsorbant moins Cherté. Avec une maximum quantité adsorbée 242.11mg/g.

Gaspard et al. [73] ont fait une étude comparative de l'adsorption de bleu de méthylène et du phénol sur un charbon actif préparé à partir de la racine de vétiver par voie chimique ont utilisé H_3PO_4 comme agent activant. Le but été de déterminer les principales caractéristiques de charbon préparé à savoir la caractérisation de leur porosité, de leurs groupes fonctionnels à la surface et d'arriver à mieux comprendre la relation qui existe entre leur structure poreuse de l'adsorbant et les polluants. Les résultats ont montré que le BM (masse moléculaire élevée 373.9 g/mole) s'adsorbe mieux que le phénol (94.1g/mole) sur les mésopores ou les micropores large de charbon actif et les groupements acide tel que le groupement carboxylique favorise l'adsorption de BM et les groupement basiques favorise l'adsorption du phénol.

Abdullah et al. [74] ont étudié l'élimination des colorants cationiques sur un charbon actif préparé à partir de la bagasse de canne à sucre. L'étude a conclu que leur groupes fonctionnels à la surface et 0.026 pour la basicité et 0.381 pour l'acidité. Les colorants cationiques besoin d'acidité élevée et lorsque pH >pHpzcla quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de pH de la solution.

Ahmed et Rahman [75] ont étudié la préparation de charbon actif à partir de résidu du café par activation physico-chimique pour l'éliminer brillant orange de remazol 3R (ROB3R) à partir des solutions aqueuse. Les résultats ont montré que l'adsorption de ROB3R est favorable à pH acide et la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ROB3R, le temps de contact et la température de solution. Les résultats aussi ont montré que les isothermes d'adsorption obtenues sont de type Langmuir.

Pérez et al. [76] ont trouvé que le charbon activé obtenu par voie chimique par carbonisation et activation des noyaux d'olives, en présence de KOH est très efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autres polluants des eaux. La comparaison de leurs résultats avec ceux d'autres chercheurs qui ont utilisés le charbon actif commercial a montré que le pouvoir d'adsorption du charbon actif préparé par les noyaux d'olives est plus élevé que le pouvoir d'adsorption des autres charbons actifs commerciaux. Les isothermes d'adsorption sont de type I.

Mohammad Asadullah et al. [77] ont trouvé que le charbon actif préparé par l'activation chimique des bâtons de jute employant de ZnCl2 a une surface spécifique élevée ($2304 m^2/g$)et fortement poreux, qui est plus favorable pour l'adsorption du colorant de la solution. On l'a réfléchi sur l'adsorption du vert brillant. Le facteur de séparation de Langmuir a été obtenu entre 0 et 1, qui est une valeur favorable pour une adsorption efficace du colorant.

Lei Yuet**yong-ming Luo [78]** ont préparé un charbon actif mesoporous (CAM) par une activation chimique en présence de ZnCl2. Le résultant a été démontré que l'adsorbant est efficace pour l'élimination des colorants anioniques et cationiques dans le soluté. Les données d'équilibre pour les deux colorants (bleu de méthylène et méthyle orange) ont été mieux décrites par le modèle d'isotherme de Langmuir. L'énergie libre d'adsorption calculée à partir du modèle de Dubinin- Radushkevich indique que le processus d'adsorption était de nature physique. Encore d'étude thermodynamique confirmé que le processus d'adsorption des deux colorants étaient spontanément et le modèle cinétique suivi le modèle de pseudo-second ordre.

Djilali et al. [79] ont démontré que les résidus d'agricultures, résidus du café, graines de melon et de peau orange, peut-être employés comme les matières premières pour produire les charbons actifs peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs: o-nitrophénol et p-nitrotoluène. L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités très semblables d'adsorption. L'adsorption d'o-nitrophénol peut être décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle peut être employé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans les solutions diluées seulement. En conclusion, sont croyé que le charbon actif obtenu à partir des résidus du café, graines de melon et de peau orange peut être employé pour purifier les eaux résiduaires continent des polluants organiques.

Reffas et al. [80] ont adsorbé le bleu de méthylène et rouge nylosan sur un charbon actif préparé à partir du résidu du café; par pyrolyse et activation avec H3PO4. Pour différents rapports d'imprégnation: 30, 60, 120 et 180 % en poids. Les résidus du café ont été comparés à un charbon actif commercial et ils ont trouvé pour le rapport 180 %, le charbon obtenu avait

une surface spécifique très proche de celle du charbon actif commercial, de ce fait lesquantitésadsorbées sur le charbon préparé étaient comparable à celles adsorbées sur le charbon actif commercial.

III.5.1. Préparation du charbon actif :

En littérature, ils existent plusieurs méthodes de préparation des charbons actifs, physique et chimique. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation chimique a fait l'objet de nombreuses études **[53,54]**. Le choix de l'activation chimique vient de fait que la préparation du charbon actif se fait à basse température et un coût d'activation moindre. En plus, ce procédé permet d'atteindre des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très importante et de grande surface spécifique **[55]**

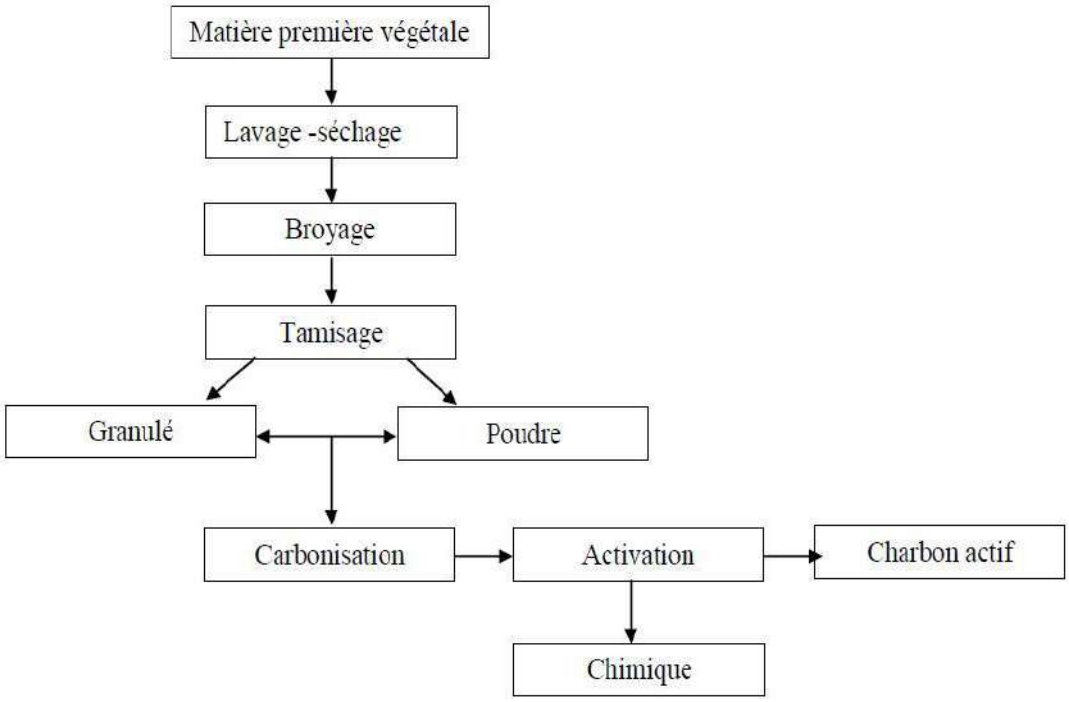


Figure II1.6 : Les étapes de fabrication du charbon actif.[8].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes. La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers l'étape de broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif [8]

III.5.2. La carbonisation :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) **[56]**. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît**,** l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé **[57]**.

III.5.3. L'activation :

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation **[58].** Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

III.5.3.1 Activation physique :

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croit plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité [**59**].

III.5.3.2 Activation chimique :

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H3PO4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [**59**].
Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [**59**].

III.6. Conclusion :

Comme conclusion on peut dire que les charbons actifs ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans tous les domaines. Ils ont un pouvoir adsorbant très élevé et une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

Chapitre IV
Matériels et méthodes

IV.1 Introduction :

L'objectif de ce travail est de traiter des solutions synthétiques de fuchine basique par adsorption sur un biomatériau.

IV.2 Analyse par FTIR :

La Caractérisation de l'adsorbant (charbon actif) avant et après adsorption des colorants a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui vise la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, permettant la reconnaissance des fonctions chimiques présentes dans le matériau [4]. C'est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes [5].

Spectrophotomètre FTIR-8400 : un Spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) adapté aux mesures des bandes d'adsorptions entre **400 cm^{-1}** et **4000 cm^{-1}**.



Figure IV .1: Spectrophotomètre FTIR-8400.

IV.3. Préparation des solutions de colorants et appareils de mesure

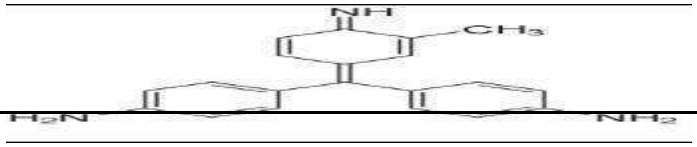
Pour cette étude, nous avons utilisé un colorant cationique qui est la fuchsine basique. Cette solution est préparée en dissolvant la quantité requise de chaque produit dans de l'eau distillée. Pour les essais d'adsorption, le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide chlorhydrique (1N) et la soude (1N). Les solutions de colorants ont été préparées à partir des produits décrits ci-dessous.

➢ **Fuchsine basique**

C’est un colorant triaminotriphénylméthane de formule moléculaire **$C_{20}H_{20}N_3$**.

C'est un mélange de trois colorants Para rosaniline, Rosaniline et Magenta II et donc connu sous le nom de Magenta II. C'est un de ces rares colorants inflammables. Ce produit intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens [2].

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques de fuchsine basique.

Formule brute	**$C_{20}H_{20}N_3 \cdot HCl$**
Dénomination chimique	4-[(4-Aminophényl)-(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene) méthyl aniline hydrochlorure
Structure chimique	
Masse Molaire	337,86 g/mol
λ_{Max}	544nm
Apparence	solide vert sombre
Solubilité dans l’eau	2 650 mg·L^{-1} d'eau à 25 °C

IV.3.1. Préparation des solutions des colorants pour spectroscopie UV/Visible :

La solution mère de la fuchsine basique (1000 mg/l) a été préparée par dissolution de 1g de poudre de colorant dans 1 L d’eau distillée. Les solutions filles devant servir à l’analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu’aux concentrations désirées. Les courbes d’étalonnages de colorant a été établie pour les différentes concentrations des solutions filles allant de 1mg/l jusqu’à 6mg/l.

IV.3.2. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible :

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible à l'aide d'un spectrophotomètre.



Figure IV.2 : Spectrophotomètre SHIMADZU, UV mini-1240

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \text{Ɛ}CL \qquad \text{(III.1)}$$

Avec :

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule optique.

C : La concentration du soluté.

I_0: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La quantité d'adsorption Q(%) est donnée par la relation suivante :

$$_\ 0_\ \times\ _$$

Avec:

C_0 : La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

Q : La quantité d'adsorption.

V : le volume de la solution.

M : la quantité de l'adsorbant en solution.

IV.3.3. Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'effectuer les études de traitement des colorants par adsorption, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-visible de colorant c'est-à-dire la détermination de la longueur d'onde maximale (λmax) pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de faible concentration. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption obtenues pour **la fushine basique** est **544 nm**.

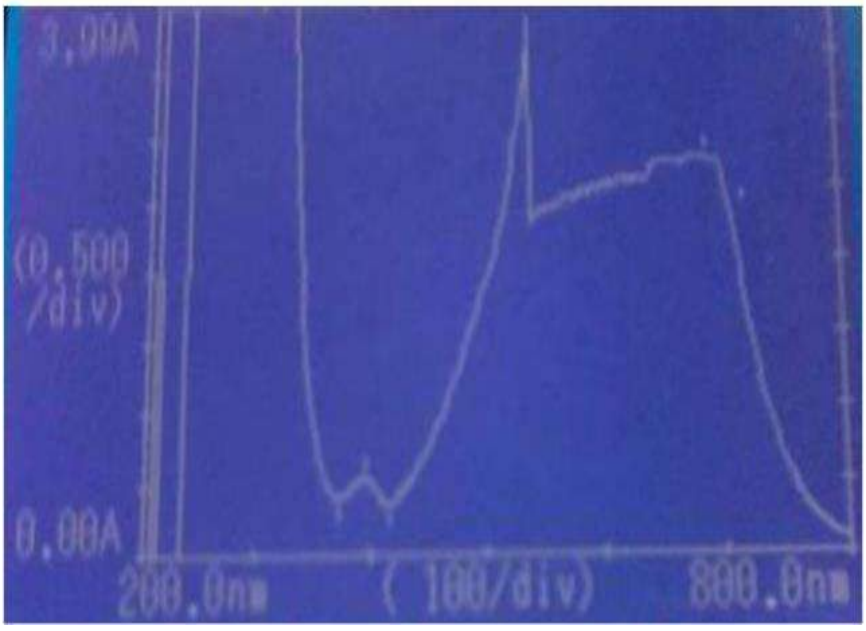


Figure IV.3: Spectre UV/Visible du Fuchsine basique (6mg/l).

IV.3.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage

A fin d'établir la courbe d'étalonnage, de la solution de FB de concentration 1000 mg/l à été préparée. Cette solution est considérée comme solutions mères. Puis à partir de cette solution on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations.

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. Les résultats obtenus sont montrés sur le tableau.

Tableau IV.2: Absorbance à 544 nm en fonction de la concentration de fuchsine basique.

Concertation de la fushine basique	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**
Absorbance à 544 nm	0.232	0.281	0.388	0.476	0.592	0.656

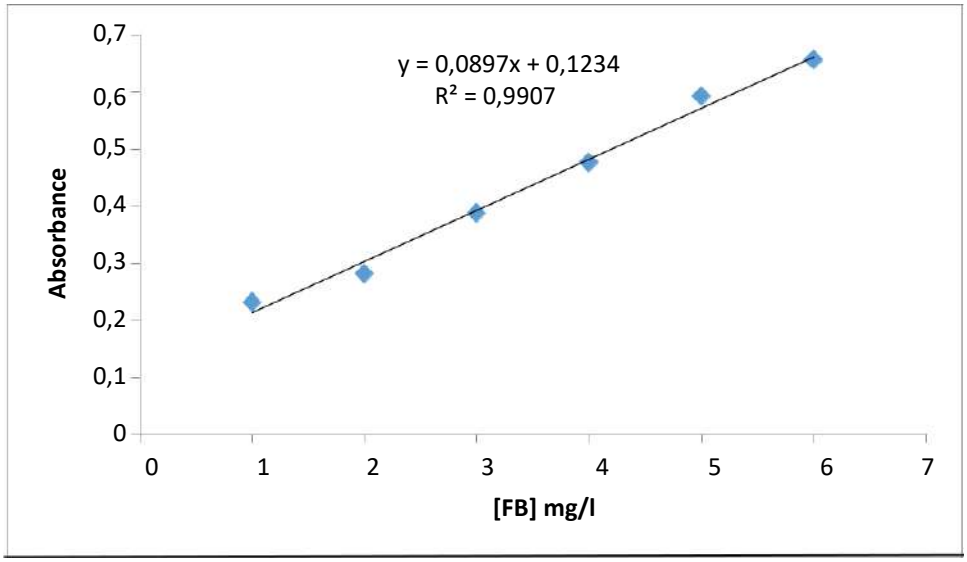


Figure IV.4: Courbe d'étalonnage de fuchsine basique à λmax.

IV.4. conclusion

Dans ce chapitre nous présentons le matériels et les différentes méthodes expérimentales utilisées toute au long de cette recherche. On rappelle que ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'analyse physico-chimique du Hall de technologie (Université de Médéa).

Chapitre V
Résultats et Discussion

V.1 Introduction

Notre travail expérimental comporte trois parties essentielles :

- ✓ Tout d'abord nous commençons par une caractérisation structurale par FTIR.
- ✓ La deuxième partie, est fondée sur l'étude de l'adsorption d'un colorant sur le charbon actif, l'effet des différents paramètres opératoires sur la quantité absorbée a été évalué (temps de traitement, pH des solutions, la température et la concentration).
- ✓ La dernière partie est consacrée à l'étude de la cinétique de l'adsorbant « charbon actif» après adsorption de colorant étudié.

V.2. Analyse de la poudre de charbon actif par spectrophotométrie FTIR avant l'adsorption :

La caractérisation de CAC a été réalisée par spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (FTIR). Le spectre d'absorption infrarouge est enregistré dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000cm^{-1}. Le spectre caractéristique obtenu est illustré sur la figure suivante

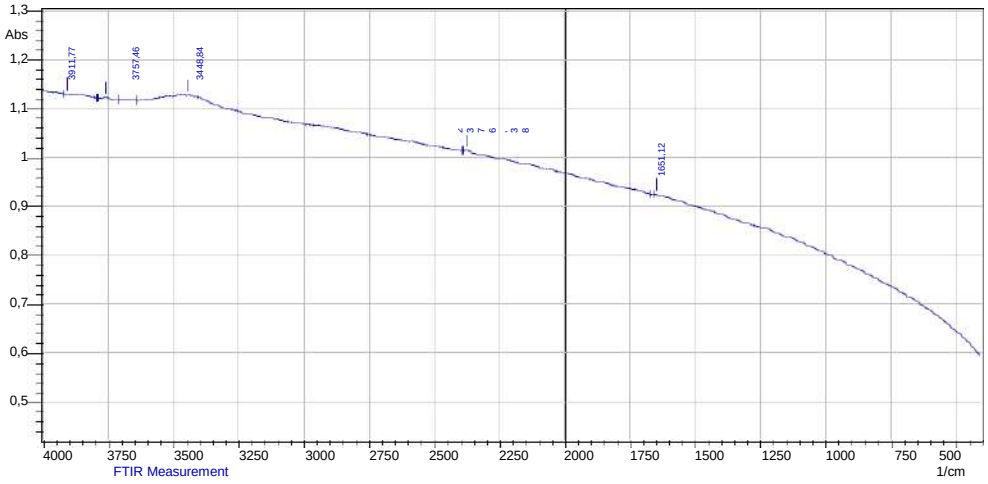


Figure V.1 : Spectre FTIR de poudre de charbon actif avant l'adsorption

Le spectre FTIR obtenu montre des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans la poudre de charbon actif, les principaux pics caractéristiques sont

- Une élongation à environ**3757 cm^{-1}** qui indique la liaison O=H libre.
- Un faible pic à **3448 cm^{-1}** qui indique la liaison N-H des amines
- Une élongation à **1651 cm^{-1}** qui indique la liaison de C=C liée.

V.3. Etude l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption de FB V.3.1.Introduction

Dans le but de connaitre les différents mécanismes d'adsorption des colorants sur le CAC, nous avons commencé par l'étude d'adsorption de la fushine basique sur un adsorbant solide (la poudre de charbon actif). Cette étude vise l'étude comparative de l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de CAC, l'effet des différents paramètres opératoires sur la quantité absorbée a été évalué (temps de traitement, pH de solution, la concentration en colorant et la température).

V.3.2.Effet du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est attient est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature. Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de transfert entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

Tout d'abord on a une poudre de CAC dont le diamètre de ces particules est inférieur ou égale 0.5 mm, on a pesé 0.05g de CAC en poudre et on l'ajoute dans un bécher de 100 ml contenant 50 ml de solution de colorant (fuchsine basique) de concentration 100mg/l, l'adsorption est réalisée à une température ambiante et au pH naturel de la solution colorée.

Le suivi de la variation de la concentration des colorants en fonction du temps a été réalisé par la mesure de l'absorbance chaque 15 min à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

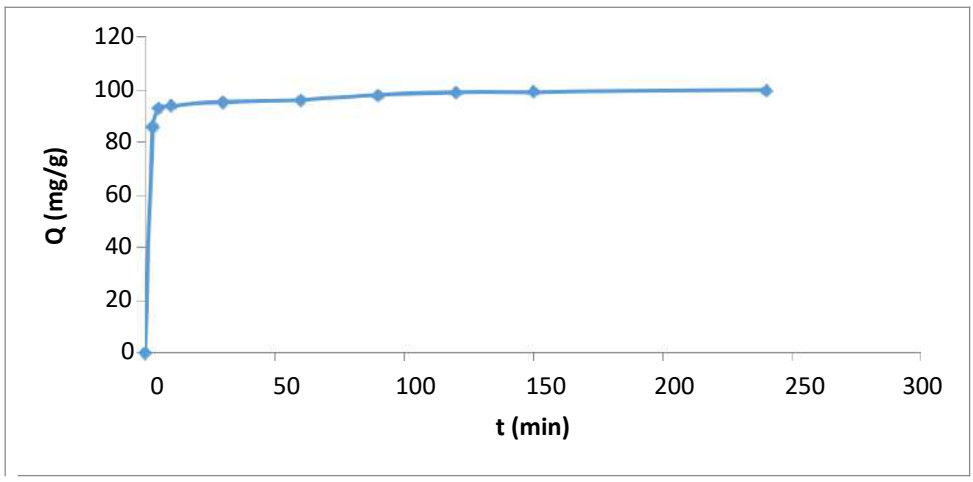


Figure V.2 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption de la FB sur la poudre de CAC (C_0 = 100mg/L)

D’après les résultats montrés sur la figure, on constate que la quantité absorbée des solutions colorées augmente en fonction du temps jusqu'à qu’il atteint une valeur de **99 mg/g** après une durée de contact de 120 minutes. Après ce temps la quantité adsorbée reste constante, ce qui montre que l’équilibre est atteint entre l’adsorbant et l’adsorbat.

V.3.3.Effet de la concentration

L’effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en ajoutant une masse de 0.05g de la poudre de CAC dans 50 ml de solutions de colorant, au pH naturel des solutions un temps de contact de 120 min et à température ambiante. L’effet des concentrations initiales en colorants sur la quantité absorbée a été étudié pour des concentrations initiales de 20 mg/L, 50mg/L et 100mg/L, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante.

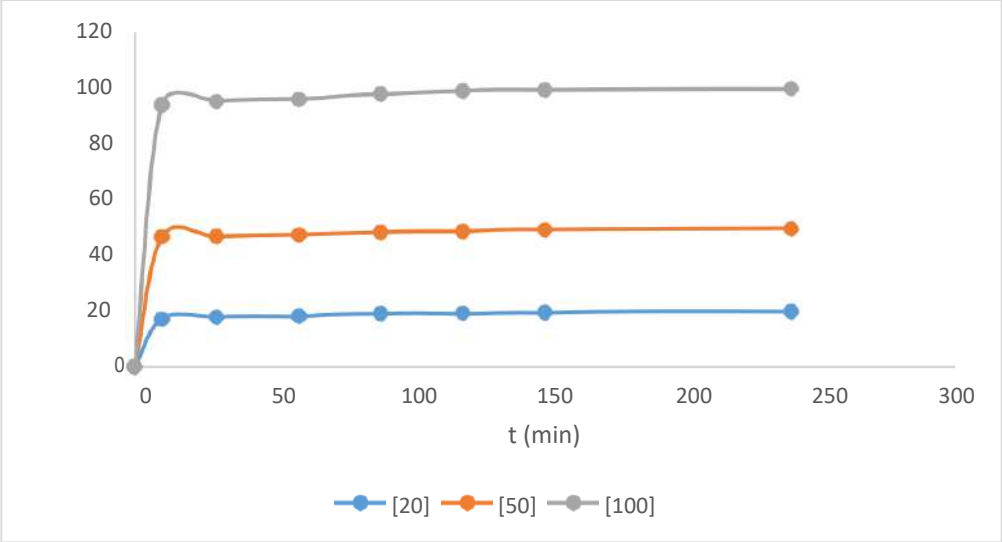


Figure V.3 : Effet de la concentration initiale

Selon les résultats obtenus et représentés sur la figure précédente, il a été constaté que pour des faibles concentrationsétudiées nous constatons qu’il n’y a pas une grande quantité absorbée, le CAC présente sur sa surface toujours des sites actifs plus élevés par rapport aux ions de colorant totaux dans la solution et donc tous les ions de FB peuvent être adsorbés par l'adsorbant. Par contre, à haute concentration on trouve une grande quantité à cause d’équilibre entre les sites actifs sur le CAC et les ions du FB.

V.3.4.Effet de pH

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent les phénomènes d'adsorption. Pour connaitre son influence sur l'adsorption des colorants avons suivi l'effet du pH sur la quantité absorbée pour une concentration initiale de 100 mg/L pour le FB, un temps de contact de 120 min, une masse d'adsorbant de 0.05g et un volume initiale en colorant de 50 ml. Le pH initial de la solution colorée est ajusté par ajout des solutions d'hydroxyde de sodium **NaOH** (1N) ou d'acide hydrochlorique **HCl** (1 N).

Pour étudier l'effet du pH sur la quantité absorbée des différentes solutions colorées nous avons effectué une série d'essais avec un pH qui varie de 2 à 10, les résultats obtenus sont illustrés sur la figure suivante

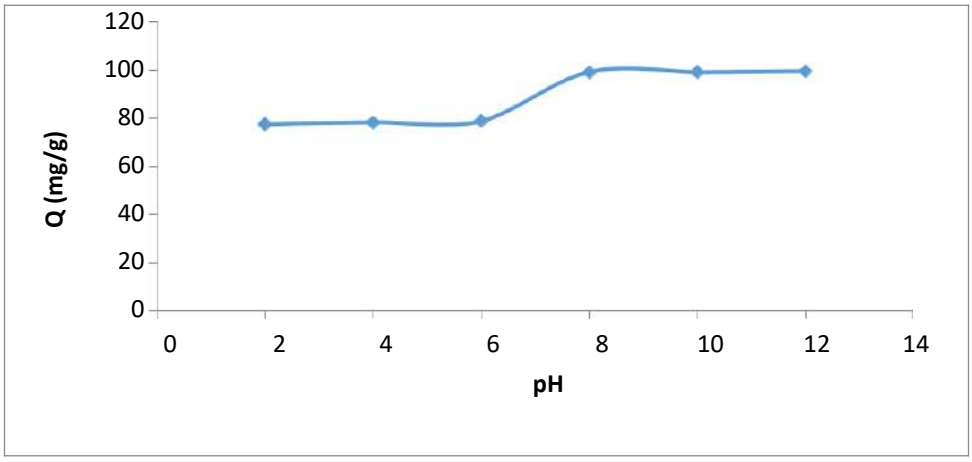


Figure V.4 : Effet du pH

A l'issue de la figure on remarque qu'on a une diminution de la quantité absorbée pour les pH acide ce qui se traduit par une diminution de la quantité de décoloration de la fuchsine basique. Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH acide les groupements fonctionnels tapissant la surface de CAC (groupements carboxyles, lactones, phénols) subissent une protonation forte qui donne au matériau une charge positive globale ce qui entraine une répulsion entre les espèces chimiques [66].

Quand le pH atteint le pH naturel de colorant fuchsine basique qui est pH=8 la quantité absorbée est grande environ **99mg/g** et reste presque fixe sur l'intervalle de pH basique, dans ce cas la surface de l'adsorbant serait probablement chargé on ions hydroxyle (OH^-) ce qui permis l'adsorption de colorant cationique sur la surface d'adsorbant.

V.3.5.Effet de la température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau absorbant et la nature de les molécules absorbée. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique [93].
L'adsorption de FB par le charbon actif, des expériences ont été effectuées en variant la température des solutions de FB de 10 à 60 °C. Ces échantillons ont été réalisés sur des solutions de 100 ml de FB avec une masse de 0.05 g d'adsorbant et sous agitation de temps 120 min.

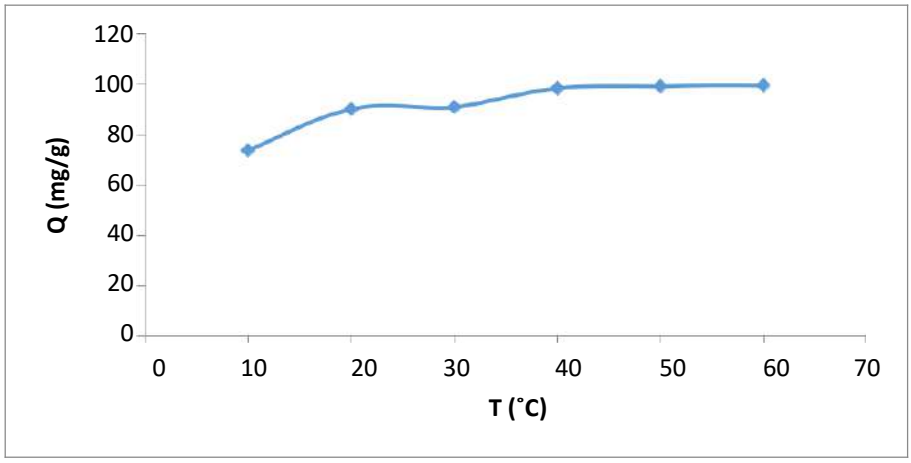


Figure V.5 : Effet de la température

La figure indique que la température n'a pas vraiment une influence significative sur la quantité de FB adsorbée sur le CAC ; dans cette étude thermodynamique on constate que la température est inutile et donc il faut travailler à une température ambiante.

V.4. L'isotherme d'adsorption :

Pour compléter l'étude de l'adsorption du FB sur le charbon active, on a examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante.

V.4.1. Type d'isotherme d'adsorption :

Afin de déterminer le type d'isotherme d'adsorption, on a représenté graphiquement la quantité de FB adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre.
Figure suivante présente l'isotherme d'adsorption de FB sur le CAC.

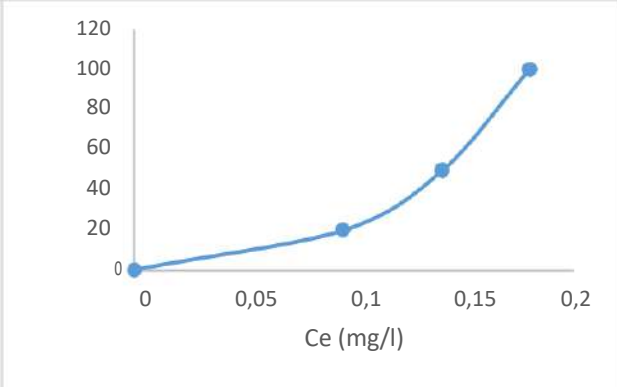


Figure V.6 : Isotherme d'adsorption du FB sur le charbon actif.

Selon la figure obtenue on remarque que l'isotherme d'adsorption est de classe S .Ce type d'isotherme indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.

V.4.1.1. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Dans cette étude on traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch de FB par le CAC. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

V.4.1.1.1 modèle de Langmuir :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir de Ce/qe en fonction de C_e est représentée sur la figure suivante.

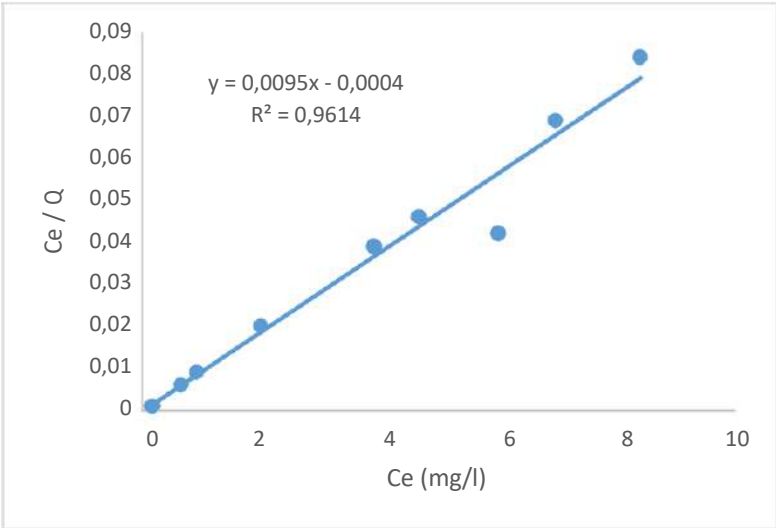


Figure V.7: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Le tracé de l'équation Ce/qe = f(Ce) a montré une très bonne corrélation entre la Ce/qe et la Ce. Dans le tableau suivant, nous présentons les différentes constantes et coefficient de corrélation tirés de la courbe de l'isotherme d'adsorption

Tableau V.1: Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Langmuir

Q_{max}	K_L	R^2
99,79	10,02	0.9614

Ces résultats confirment l'hypothèse d'une adsorption sur des sites disponibles et éloignés les permettant à cette adsorption de suivre le modèle d'indépendance de sites d'adsorption de Langmuir. Ceci implique que chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule c'est-à-dire cette adsorption se fait en monocouche, aussi Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

V.4.1.1.2 Modèle de Freundlich :

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Freundlich lnqe = f (lnC) est représentée sur la figure suivante.

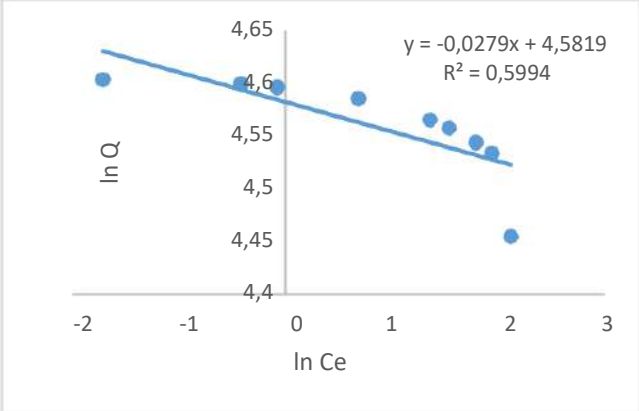


Figure V.8: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

D'après les calculs on trouve que valeur de 1/n inferieur à 0 indique une adsorption défavorable. Les valeurs numériques de KF et de 1/n calculées respectivement, à partir de l'intersection avec l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite de l'isotherme

Tableau V.2: Constantes et coefficients de corrélations de l'isotherme de Freundlich

1/n	R^2	K_f
-0,0121	0,5994	7,31

Le coefficient de corrélation R^2 de modèle de Freundlich est de 0.5994, il est inférieur à celui du modèle de Langmuir (R^2=0.9614). Ceci indique que l'adsorption de colorant FB sur le CAC suit bien le modèle de Langmuir que celui de Freundlich.

V.4.1.2 Modélisation d'ordre de cinétique :

V.4.1.2.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

La constante du pseudo-premier ordre a été déterminée par extrapolation du tracé de Ln(Q_e-Q_t) en fonction du temps (t).

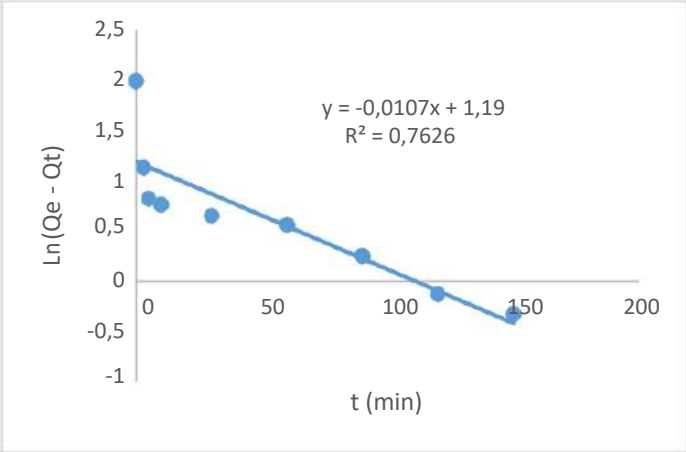


Figure V.9 : Cinétique d'adsorption de FB par CAC modèle de pseudo premier-ordre

Pour la concentration étudiée de 100mg/l , la valeur des quantités adsorbées Qe, la constante de pseudo-premier ordre K1 et le coefficient de régression R^2 sont données sur le tableau suivant :

tableau V.3: Paramètres cinétique selon le premier ordre

Q_e(mg/g)	K_1(min^{-1})	R^2
99.79	-0.0107	0.7626

V.4.1.2.2 Modèle du pseudo-deuxième ordre :

La figure suivante montre une variation linéaire de t/Q_t en fonction de temps.

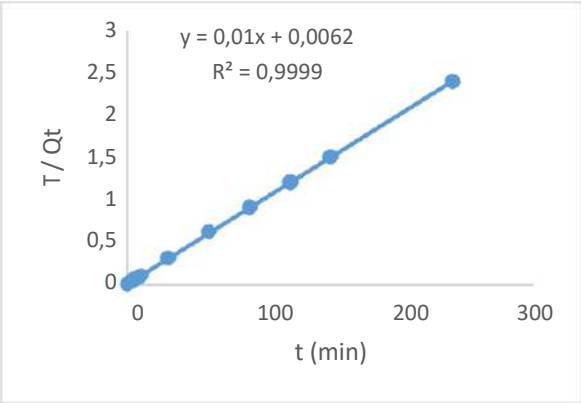


Figure V.10 : Cinétique d'adsorption de FB par CAC modèle de pseudo deuxième-ordre.

Cette évolution est représentative d'une cinétique de pseudo-second ordre, la constante de pseudo-premier ordre K_2 et le coefficient de régression R^2 sont données sur le tableau suivant :

tableau V.4 : Paramètres cinétique selon le deuxième ordre.

K_2(min^{-1})	**R^2**
0,016	0.9999

Le coefficient de corrélation R^2 de modèle de pseudo deuxième ordre est de 0.9999, il est supérieure à celui du modèle de pseudo premier ordre (R^2=0.7626). Cette observation suggère l'applicabilité du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre sur le processus d'adsorption dans cette étude.

V.5. conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait étude vise l'étude comparative de l'adsorption de la fuchsine basique sur la poudre de CAC, l'effet des différents paramètres opératoires sur la quantité absorbée a été évalué (temps de traitement, pH de solution, la concentration en colorant et la température).

Conclusion générale

L’objectif de ce travail est de valoriser un matériau végétal et d’évaluer ses performances d’élimination des colorants organiques en milieu aqueux par adsorption. Pour ce faire, nous utilisant le charbon actif commercial.

La caractérisation de la poudre de charbon actif a montré que le charbon pourrait être utilisé en adsorption en raison essentiellement de sa texture poreuse et les fonctions superficielles tapissant sa surface.

L’établissement des isothermes d’adsorption des colorants sur la surface de charbon actif a montré qu’ils sont de type I (classe S), avec formation des plateaux correspondant à la saturation de la poudre de charbon actif.

Les différents essais d’adsorption des de colorant sur le charbon ont fait, nous ont constaté que la capacité d’adsorption est influencée par plusieurs paramètres liés au milieu et au couple adsorbat/adsorbant. L’influence des différents paramètres opératoires sur l’efficacité de décoloration de colorant a montré que :

- L’adsorption de colorant sur la poudre de charbon actif a montré un équilibre est atteint à 120 minutes de contact entre l’adsorbat/adsorbant, avec une quantité adsorbée de **99 mg/g** .
- La meilleure quantité adsorbée a été obtenus au pH basique des solutions à partir de pH=8

- L’élimination de colorant décroit avec l’accroissement de la concentration initiale en colorant. la quantité adsorbée est d’autant plus faible que la concentration initiale est grande

En fin, l'utilisation du charbon en tant que processus de traitement des effluents s'avère prometteuse dans l'élimination de colorants, la modification chimique du matériau apportera beaucoup plus d'informations qui contribueront à une meilleure compréhension du phénomène d’adsorption et de l'efficacité obtenue.

- Le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique de pseudo-second ordre. Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement l'adsorption de la Fuchsine basique.

L'abondance de ce charbon peut offrir un matériau d'adsorption à faible coût qui peut potentiellement contribuer au traitement des effluents textiles.

Références

[1] https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/1-historique-des-colorants/ consulté le 19 avril 2022

[2] https://www.etudier.com/dissertations/Les-Colorants-Alimentaires/52010.html Publié le 6 juin 2010

[3] https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Colorant.html consulte le 10 mars 2021

[4] N. Barka, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel. Thèse doctorat, Université Agadir, Maroc, (2008).

[5] N. Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras (2014)

[6] http://webphysique.fr/colorant/ consulte le 16 janvier 2022

[7] P. Arnauld. Cours de chimie organique. 15éme edition. Dunod éditeur (1990).

[8] Recueil des nomes français de textiles. Code de solidité de teinture et impression. Tome 4 ème édition AFNOR (1985).

[9] J. Lederer. Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV Edition Nauewelearts. Malone S.A. Edition (1986).

[10] K. Ounissa., Biodégrabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex de Ain.DJASSER (2009).

[11] Jr. Weber W J., Vanviet BM. Fundamental concepts for applications of activated carbon in water and wastewater treatment. In: Suffet, I.H., McGuire, M.J. (Eds.), Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. èse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).

[12] Xiuli Han., Wei Wang., Xiaojian MA. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf. Chemical Engineering Journal. Vol 171 (2011)

[13] http://www.dotapea.com/2T, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations. Consulte le 14 juin 2021

[14] S. Chetioui, Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. Université Mentouri Constantine.(2010)

[15] A. Reffas , Etude de l'adsorption de colorants organique (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Université Mentouri Constantine. (2010)

[16] http://colorantsalmentaires.e-monsite.com/pages/les-differents-colorants/b-les-colorants-synthetiques.html consulte le 15 mai 2021

[17] K. Venkataraman, « The Chemistry of Synthetic Dyes », Academic Press,New York, vol.1. (1952 et 1971)

[18] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M., Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review, Chemosphere, 2005, 58, p .1049-1070.

[18] K. Venkataraman, «The Chemistry of Synthetic Dyes » Academic Press, New York, vol.2 et 4. (1952 et 1971)

[19] P. Hanczyc, Applications of chromophores and multiphoton techniques to study structure and interactions of biomacromolecules in assembled state, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Göteborg, Sweden (2013).

[20] GW. Urbanczyk, B J. Lipp-Symonowicz, J.ApplPolymSci, Preparation and characterization of HY zeolite-filled chitosan membranes for pervaporation separation, (1994).

[21] G. Crini, F. Gimbert, C. Robert, B. Martel, O. Adam, N. Morin-Crini, F. De Giorgi, P.M. Badot, J. Hazard, The removal of Basic Blue 3 from aqueous solutions by chitosanbased adsorbent: batch studies, Journal of HazardousMaterials, vol.153, pp:96-106,(2008).

[22] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, JV Weber. Applied Surface Science, Volume 167, Issue 1, pp 51-58

[23] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. El Aloui, J.M. Herrmann, Journal of Photochemistry and Photobiology A - Chemistry, Volume, 158, Issue 1, pp. 27-36 ,(2003)

[24] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, MA. 315-DCO 1.0, Ministère de l'environnement du Québec, (2003).

[25] M. Stolte, M. Vieth, Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus what the endoscopist can (and must) see, Acta Endosc, Volume 31, Issue 2, pp125–130 (2001)

[26] Jabs CFI, Drutz HP, Summit Jr RL, The role of intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery, American Journal of Obstetrics and Gynecology, Volume 185,pp 1368–1373, (2001)

[27] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Research, Volume 30, Issue 5, Pages 1137–1142, (May 1996).

[28] J.P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors. Chemosphere, Volume 54, pp 397-404, (2004)

[29] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1. Volume 55, pp 80-115 (1998)

[30] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, « Evaluation of surface and film diffusion · coefficients for carbon adsorption» Water RES, Volume 23, pp 267-273, (1989)

[31] J.Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, pp 5 (1987).

[32] A. Anliker, Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. (1979)

[33] K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648, (1981).

[34] H. Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y (1991).

[35]. L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf.

[36] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN, pp103-33-3. (1998)

[37] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the South African. Water Research Commission, vol1, (2000).

[38] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes,mémoire de magister, Université de Souk-Ahras, (2013).

[39] P. Wuithier, Raffinage et génie chimique, Édition Technip, Paris, (1972).

[40] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD, pp : 364- 366, (2005).

[41] T. Vermulin, M D. Levari, Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers 'Hand Book: Section 16, 6ème Editions, New York, (1984).

[42] N. OUBAGHA. Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23, (2012)

[43] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V .Weber. Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58, (2000)

[44] N. Barka . L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65, (2008)

[45] K. Bellir, Caractérisation de la rétention du cuire par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse magistère, université Mentouri Constantine (2002).

[46] E L. Slejko, M. Dekker, Adsorption Technologie, a step by step approachsolutions to process evaluation and application, New York, (1985).

[47] M. Tace, Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazins en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H2O2, université de Poitiers, Thèse de doctorat, (1993).

[48] C H.Giles, D. Smith, ColloidInterf, Sci, pp: 755-765, (1974).

[49] M. Belmouden, Contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols, thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).

[50] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass,Soc, pp: 1361,(1918).

[51] W J. Weber, P M. McGinley, L E. Katz, Water Res. pp: 499-528, (1991).

[52] J. Braz, ChemEng, vol.26, n°2, São Paulo Apr, (2009).

[53] L. Amirouche, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université Mouloude Mammeri de Tizi-Ouzou, (2011).

[54] A. Abouzaid, Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, p52-62. (2001)

[55] N. Djebbari, A. Benkerrou, 2016. «Préparation et caractérisation des microsphères base de PEEK- WC/D2EHPA, appliquées à l'adsorption de la Rhodamine B et de Bleu de Méthylène ». Mémoire de Master. Université de Bejaia.

[56] Kadrivelu K., Kavipriya M., Karthika C., Radhika M., Vennilamani N., Pattabhi S., (2003) Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. Bioresource Technology,87 (1) ; 129-32.

[57] Jain A.K., Gupta V.K., Bhatnagar A., Suhas, (2003). Utilization of industrial waste products as adsorbents for the removal of dyes. J. Hazardous Mater., 101, 31-42.

[58] B. Harshavardhan, E. Stanley. Manahan and D.W. Larsen, 'An Actived Carbon Product Prepared fromMilo (Sorghum Vulgare) Grain for Use in Hazardous Waste Gasification by Chem.CharCocurrentFlowGasification', Chemosphere, Vol. 39, N°1, pp. 23 - 32, 1999.

[59] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk and M. Ince, 'Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Actived Carbon Prepared from Apricot Stone', Bioresource Technology,2005. Vol 96., N°13, pp. 1518 - 1521.

[60] Mbaye ,GUEYE, 2015. Développement de charbon actif à partir de biomasses lignocellulosiques pour des applications dans le traitement de l'eau. thèse de doctorat: Energie. Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE).

[61] F. Rodriguez-Reinoso. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, Carbon, 1998, 36, 159.

[62] BENMEZIANE Kahina ,2017. LEHLLALI Samira, Etude de phénomène d'adsorption de bleu de méthylène sur les coquilles des amandes. thèse de master : génie de l'environnement. université de Bejaia.

[63] https://www.connaissancedesenergies.org/fiche-pedagogique/charbon/ consulté le 31 mai 2019.

[64] Lalvani, S.B., et al., Removal of hexavalent chromium and metal cations by a selective and novel carbon adsorbent. Carbon, 1998. 36: p. 1219-1226).

[65] Bansal, M., D. Singh, and V.K. Garg, A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. Journal of Hazardous Materials, 2009. 171(1–3): p. 83-92.

[66] International Union of Pure and Applied Chemistry., methods for the characterization of macroporous materials, Pure & Appl. Chem, 1985, 57, p. 603.

[67] Dubinin M.M., Absorption equations for active carbons with inhomogeneous microporous structures Carbon, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim, 1979,17, p.505-506.

[68] D.F. Eaton. Internation, Union of Pure and applied Chemistry, Pure. chem. Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology,,1987. 57 : p. 603.

[69] LADJAL, Naziha. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques. thèse de Magistère: Chimie organique. M'sila : Faculté des sciences Département de chimie, p 19_20.

[70] Cookson J.T., Adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, Vol 7, Ann Arbor Science Publishers-USA, 1978, p. 241-279.

[71] .Boehm H.P., Chemical identification of surface groups, in Advances in Catalysis, Vol 16, Academic press News-York, 1966, p.179-274.

[72] Bansal R.C, Donnet J.B, Stoecki F., Active Carbon, 2nd edition, Marcel Dekker, NewYork, 1988, p.8.

[73] .Ljubisa R. Radovic, Carlos Moreno-Castilla, Jose Rivera-Utrilla., Chemistry and Physics of Carbon; A series of Advances, Vol 27, Marcel Dekker, Inc New Yok, Basel, 2000, p.227-405.

[74] Villacanas F, Pereira M.F.R, Orfao J.J.M, Figueiredo J.L., Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons, J.Colloid and Interface Science, 2006, 293, p. 128-136.

[75] Moreno-Castilla C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, Carbon, 2004, 42, p. 83-94.

[76] Nimali T,1996. Rôle des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène : application à l'oxydation de divers acides carboxiliques, Thèse de doctorat, université Pierre et Marie Curie, Paris VI (France).

[77] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M., Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in Colloid and Interface Science, 1998, 76, p. 271-294.

[78] Dabrowski, A,Podkoscielny, P.,Hubicki, Barczak, M,"Adsorption of phenolic compounds by activated carbon",a critical review, chemosphere,58,1049- 1070.,2005.