**République Algérienne Démocratique et Populaire**

**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département du Génie des Procédés**



# MEMOIRE DE MASTER

**Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés**

**Option : Pollution Chimique et Gestion Environnemental**

**Thème**

# Etude de l'adsorption compétitive des composés organiques

**Présentée par :**

M^elle^ CHELMOUH Djamila

M^elle^ MEBREK Fatma

**Proposée et dirigée par :**

Dr : H.CHERIFI

**Année Universitaire 2015- 2016**

# *Remerciements*

*Tout d'abord on rend grâce à Allah, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir 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 Dr. H.CHERIFI.*

*Nous tenons à remercier vivement Madame H.CHERIFI, Maître de conférences A à l'Université de Médéa, qui a acceptée de nous encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et à qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant et ses conseils dont elle nous a fait part au cours de ce travail.*

*Nous somme très sensible à l'honneur que nous fait les membres de jury, en acceptant d'examiner ce travail et de siéger à notre soutenance.*

*Nos remerciements vont à nos enseignants qui ont contribué à la réussite de notre cursus.*

*Un merci tout particulier, du fond du coeur à nos amis en 2ème année master Génie des procédés, option : pollution chimique et gestion environnemental. Promotion 2016 pour les moments agréables que nous avons passé ensemble durant cette année.*

# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à : A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi* ***Mon père.***

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

*Pour mes chers frères :* ***Hassan. Bouzid. Mohamed*** *et* ***Abdarrazek.***

*Pour ma très cher sœur* ***: Yasmina.***

*Pour mes très chers familles :* ***CHELMOUH.NEKKACHE.CHAOUI***

*Pour mes très chers amis :* ***Khadidja. Louisa. Faiza .Ali.Mohamed. Aymen. Ousama. Raouf .Sid Ahmed.***

*Pour mes très chers deux personnes :* ***Amtou Djouhar*** *et* ***Nasira***

*Et bien sûr pour mon binôme :* ***Fati.***

*Et pour toutes les étudiants du 2ème master environnement 2015-2016*

**Djamila**

# Dédicace

Je *remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné la force et le courage pour accomplir ce modeste travail.*

*"Mes chers parents" qui ont toujours veillés sur nous et sur notre avenir*

*Mes chères sœurs: Dr. Mona, Sarah et Nesrine.*

*Mes chers frères : Sofiane, Hamza et Walide.*

*Toutes mes cousines ainsi que toute la famille : MEBREK et MOUNSI*

*Et bien sûr mon binôme : Djamola.*

*A mes chères amies: Wafa, Djamila, Nabila, Fazo*

*Amina, Khadidja, Sarah, Imane, Lwiza, Hanane, Wisame*

*et Lamia.*

*A mes cousines principalement : Zozo, Hamida, Amina, Samira et Ferial.*

*A tous qui mon aider de prés ou de loin même d'un mot d'encouragement.*

*Sans oublier la promotion de génie des procèdes 2015- 2016.*

**Fati**

**ملخص:**

في هذا العمل , قمنا بدراسة امتزاز لونين عضويين (ازرق المثيلين و المثيل البرتقالي) على اللوف، خضعت اللوف إلى علاجات تفعيليه كيميائية من اجل تحسين قدرة امتصاصها.

قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل التجريبية : درجة الحرارة، درجة الحموضة، على عملية امتزاز خليط ثنائي. كما قمنا بدراسة النموذجين التجريبيين لنجميروفراندليش لفهم آلية امتزاز خليط ثنائي بالإضافة إلى ذلك تم حساب العوامل الحركية لهذه العملية.

**كلمات مفتاحيه** :امتزاز ، اللوف،امتزاز خليط ثنائي، ازرق المثيلين، مثيل البرتقالي.

**Résumé :**

Dans ce travail, nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène et du méthyle orange sur la luffa. La luffa a subi des traitements d'activation chimique pour améliorer son pouvoir d'adsorption. L'influence des paramètres opératoires tels que : la température et le pH a été explorée. L'isotherme d'adsorption a été établie et les modèles empiriques de Langmuir et de Freundlich ont été aussi utilisés pour comprendre le mécanisme d'adsorption compétitive. En outre, les paramètres cinétiques ont été calculés.

**Mots clés :** Adsorption, Adsorption compétitive, la luffa, bleu de méthylène, méthyle orange.

**Abstract:**

In this work, we have studied the adsorption competitif of methylene blue and methyl orange on luffa. Wheat straw has undergone chemical activation treatments to improve its adsorption competitive capacity. The influence of operating parameters such as: temperature, pH was explored. The isotherm competitive adsorption was established and empirical models: Langmuir and Freundlich were also used to understand the adsorption mechanism. In addition, the kinetic parameters were calculated.

**Keywords**: Adsorption, competitive Adsorption, luffa, methylene blue, methyl orange.

# *Sommaire*

**Liste des symboles et des abréviations**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Introduction générale**

| **Chapitre I : Les colorants textiles** | |
|---|---|
| I.1. Historique | 01 |
| I.2. Généralité……..... | 01 |
| I.3. Définition……..…….. | 02 |
| I.4. Utilisation les colorants textiles …….. | 03 |
| I.5. Classification……...……..... | 03 |
| I.5.1. Classification technologique ……..…….. | 03 |
| I.5.2.Classification technique…… | 04 |
| I.5.2.1.Les colorants naturels…….. | 04 |
| I.5.2.2. Les colorants synthétiques…… | 04 |
| I.5.3.Classification chimique……..…... | 05 |
| I.5.3.1Les colorants azoïques……..... | 05 |
| I.5.3.2. Les colorants anthraquinoniques……..... | 05 |
| I.5.3.3. Les colorants indigoïdes……....…... | 06 |
| I.5.3.4. Les colorants triphénylméthanes. ……. | 06 |
| I.5.3.5. Les colorants xanthènes…….. | 07 |
| I.5.3.6. Colorants Phtalocyanines……... | 07 |
| I.5.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés……... | 08 |
| I.5.3.8. Les colorants polyméthiniques…….. | 08 |
| I.5.3.9. Les colorants quinoléiques……. | 08 |
| I.5.3.10. Les colorants au soufre…… | 08 |
| I.5.3.11. Les colorants d'alambic…… | 08 |
| I.5.4. Classification tinctoriale…… | 09 |
| I.5.4.1. Colorants réactifs…… | 09 |
| I.5.4.2. Colorants directs……. | 09 |
| I.5.4.3. Les colorants à mordant……..... | 10 |
| I.5.4.4. Les colorants de cuve……..... | 10 |
| I.5.4.5. Les colorants dispersés…….. | 11 |
| I.5.4.6. Les colorants acides ou anioniques…… | 12 |
| I.5.4.7. Les colorants basiques ou cationiques…… | 12 |
| I.5.4.8. Les colorants développés ou azoïques insolubles……..... | 13 |
| I.6. Toxicité des colorants…… | 13 |
| I.7.Impact des colorants textiles sur l'environnement et la santé…… | 14 |

# *Sommaire*


| | |
|---|---|
| I.7.1. Les dangers potentiels…… | 14 |
| I.7.1.1. Eutrophisation…… | 14 |
| I.7.1.2. Sous-oxygénation…… | 14 |
| I.7.1.3. Couleur, turbidité, odeur…… | 15 |
| I.7.2. Les dangers à long terme…….…… | 15 |
| I.7.2.1. La persistance…… | 15 |
| I.7.2.2. La bioaccumulation……..... | 15 |
| I.7.2.3. Cancer……. …….. | 16 |
| I.7.2.4. Les sous produits de chloration (SPC)…….. …… | 16 |
| I.8. Bleu de méthylène…… | 16 |
| I.8.1. Définition……..… | 16 |
| I.8.2. Utilisation…….… | 17 |
| I.8.3. Toxicité……. | 17 |
| I.9. Orange de méthyle…… | 18 |
| I.9.1. Définition……..…. | 18 |
| I.9.2. Caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange (MO) ……... | 18 |
| **Chapitre II : Adsorption** | |
| II.1. Introduction ……..… | 20 |
| II.2. Définition …….. | 20 |
| II.3. Types d'adsorption……..… | 21 |
| II.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)…… | 21 |
| II.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption)…… | 21 |
| II.4. Cinétique d'adsorption ……. | 21 |
| II.5. Les facteurs influençant l'adsorption……. | 22 |
| II.5.1. Nature de l'adsorbant…… | 22 |
| II.5.2. Nature de l'adsorbat……. | 22 |
| II.5.3. pH……..... | 22 |
| II.5.4. Concentration……..… | 22 |
| II.5.5. La température…… | 22 |
| II.6. Description du mécanisme d'adsorption……. | 23 |
| a) Diffusion externe du soluté ……. | 23 |
| b) Diffusion interne dans la structure poreuse du solide……. | 23 |
| c) Diffusion moléculaire…….. | 23 |
| II.7. Adsorption en système batch……. | 23 |
| II.8. Les modèles d'adsorption…….. | 24 |
| II.9. Isothermes d'adsorption…… | 24 |
| II.9.1. Classification des isothermes d'adsorption……. ... | 24 |
| II.9.2. Modélisation des isothermes d'adsorption ……. | 25 |
| II.9.2.1. Modèle de Freundlich ……. | 25 |

| | |
|---|---|
| II.9.2.2. Modèle de Langmuir…….. | 26 |
| II.10. Adsorption compétitive en mélange binaires…….. | 26 |
| II.11. Modélisation des isothermes d'adsorption compétitive…… | 27 |
| II.11.1. Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive……. | 27 |
| II.11.2. Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive ……. | 27 |
| II.12. Les adsorbants : propriétés générales…… | 28 |
| II.12.1. Principaux types d'adsorbants…….**.....** | 28 |
| II.12.2. Le charbon actif comme adsorbant …… | 28 |
| II.12.3. Le charbon actif et l'adsorption…… | 29 |
| II.13. Les types de charbon actif……. | 29 |
| II.13.1. Le charbon actif en poudre (CAP)……. | 29 |
| II.13.2. Le charbon actif en grain (CAG)……... | 30 |
| II.13.3. Le charbon actif en fibre (CAF)……..... | 30 |
| II.14. Présentation générales des fibres cellulosiques de luffa cylindrica……. | 30 |
| II.15. La luffa moulu…… | 31 |
| II.16. Compositions et Structures chimiques…….. | 31 |
| II.16.1. Les compositions…… …… | 31 |
| II.16.2. Structure chimique…… | 32 |
| II.16.2.1. Cellulose…….. | 32 |
| II.16.2.2. L'hémicellulose…….. | 33 |
| II.17. Propriétés physiques et chimiques…….. | 33 |
| II.17.1. Propriétés physiques. …… | 33 |
| II.17.2. Propriétés chimiques…….. | 33 |
| II.17.2.1. Action des oxydants…….. …… | 33 |
| II.17.2.2. Action des acides…… | 33 |
| **Chapitre III** | |
| **Matériels et Méthodes** | |
| III.1.Introduction ……..…….. | 34 |
| III.2. Matériels et méthodes…….…….. | 34 |
| III.2.1. Matériels…… | 34 |
| III.2.2. Produits……. | 34 |
| III.2.2.1. Adsorbant……. | 35 |
| III.2.2.2. Adsorbat…… | 37 |
| III.2.3. Choix de la méthode d'analyse …… | 38 |
| III.3. Méthodes et techniques de caractérisation ……..…… | 38 |
| III.3.1. La spectroscopie infrarouge (IR)……..……. | 38 |
| III.3.2. La spectroscopie UV- visible…….…….……... | 39 |
| III.3.3. Loi de Beer-Lambert ……..…... | 40 |
| III.4. Etude de l'adsorption…….…… | 41 |

# *Sommaire*


| | |
|---|---|
| III.4.1. Système mono-composé simples……..……. | 41 |
| III.4.1.1. Cinétique d'adsorption……..…… | 41 |
| III.4.2 .Système batch (mélange binaire) ……..… | 42 |
| III.4.2.1. Cinétique d'adsorption……. | 42 |
| III.4.2.2. Isothermes d'adsorption ……..… | 42 |
| III.4. 2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans un système binaire……..… | 43 |
| **Chapitre IV** | |
| **Résultats et discussions** | |
| IV.1. Caractérisation du charbon actif ……...…….**.....** | 44 |
| IV.2.Adsorption dans les systèmes mono-composés simples…… | 45 |
| IV.2 .1. Influence de temps de contact…….……. | 45 |
| IV.2.2. Cinétique d'adsorption…….. | 47 |
| a. Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/ OM…….. | 47 |
| b. Application du modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/OM…….**.....** | 48 |
| c. Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/ BM…… | 48 |
| d. Application du modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/ BM……. | 49 |
| IV.3. Adsorption dans les systèmes binaires……**.** | 49 |
| IV.3.1.Cinétique d'adsorption…….. | 49 |
| IV.3.2. Influence du pH……. | 52 |
| IV.3.3. Influence du Température…….. | 56 |
| IV.3.4. Isothermes d'adsorption…… | 65 |
| a. Application du modèle de Langmuir pour le système OM/BM…… | 68 |
| b. Application du modèle de Freundlich pour le système OM/BM…… | 70 |

b : La constante cinétique de Langmuir ;

C: Concentration des colorants dans la phase liquide (mg/L) ;

$C_e$ : Concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L) ;

$C_o$ : Concentration initial des colorants (mg/L) ;

I : Intensité du faisceau émergent ;

$I_0$ : Intensité du faisceau incident ;

$K_1$ : La constante cinétique d'adsorption du premier ordre ;

$K_2$ : La constante cinétique d'adsorption du deuxième ordre ;

K: Coefficient de Freundlich;

m : Masse de l'adsorbant (g) ;

n: Seconde coefficient de l'isotherme de Freundlich ;

$Q_{ads}$: La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$Q_e$ : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$Q_m$ : La capacité maximale d'adsorption (g/g) ;

T° : Température (C°) ;

V : Volume de la solution du soluté (l) ;

x : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

λ: Longueur d'onde ;

## Liste des abréviations

BM : Bleu de Méthylène ;

CA : Charbon Actif ;

IR: Infra rouge;

OM : Orange Méthyle ;

$R^2$ : Coefficient de corrélation ;

R (%) : le rendement ;

r : Rapport massique ;

UV-VIS: Ultra Violet –Visible ;

# *Liste des tableaux*


| | |
|---|---|
| **Chapitre I** | |
| **Les colorants textiles** | |
| **Tableau I.1:**Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante…….. | 2 |
| **Tableau I.2:** Caractéristiques du bleu de méthylène…….. | 17 |
| **Tableau I.3 :** Propriétés physico-chimiques du méthyle orange…… | 19 |
| **Chapitre II** | |
| **Adsorption** | |
| **Tableau II.1:** Les différences entre les deux types d'adsorption ……... | 21 |
| **Tableau II.2:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels…… | 28 |
| **Chapitre IV** | |
| **Résultats et discussions** | |
| **Tableau IV-1 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption d'OM sur le charbon actif | 48 |
| **Tableau IV-2 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption de BM sur le charbon actif | 49 |
| **Tableau IV-3 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des colorants OM/BM en mélange binaire sur le charbon actif…… | 72 |

# *Liste des figures*


| | |
|---|---|
| **Chapitre I** | |
| **Les colorants textiles** | |
| **Figure I.1:** Colorant Azoïque …… | 5 |
| **Figure I.2** : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10- dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracène)…… …… | 6 |
| **Figure I.3** : Structure de l'indigo 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)…….. | 6 |
| **Figure I.4 :** Structure de triphénylméthane…….. | 7 |
| **Figure I.5** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène…….. | 7 |
| **Figure I.6 :** Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre…… | 7 |
| **Figure I.7**: Colorant Nitrés et Nitrosé…… | 8 |
| **Figure I.8**: Jaune 11……. | 8 |
| **Figure I.9:** Les groupes réactifs du colorant réactif…… | 9 |
| **Figure I.10 :** Colorant direct…… | 10 |
| **Figure I.11 :** Colorant C.I.mordant bleue 9…… | 10 |
| **Figure I.12 :** Colorant de cuve…… | 11 |
| **Figure I.13:** Colorant C.I. Acid red 27…… | 12 |
| **Figure I.14:** Colorant CI Basic green 4…… | 12 |
| **Figure I.15 :** Colorant Azoïque insoluble…… | 13 |
| **Figure I.16 :** Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau…… | 16 |
| **Figure I.17:** Structure chimique du bleu de méthylène…….. | 17 |
| **Figure I.18:** Structure chimique du méthyle orange…… | 18 |
| **Chapitre II** | |
| **Adsorption** | |
| **Figure II .1 :** Illustration de phénomène d'adsorption…… | 20 |
| **Figure II.2 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux…….. | 23 |
| **Figure II.3** Différentes types d'isothermes selon Giles et al…….. | 25 |
| **Figure II.4 :** Schéma du charbon actif en poudre (CAP)…… | 29 |
| **Figure II.5 :** Schéma du charbon actif en grain (CAG)…….. | 30 |
| **Figure II-6:** La luffa jaune de luffa cylindrica…… | 31 |
| **Figure II-7:** La courge de luffa cylindrica……... | 31 |
| **Figure II-8 :** Savons de luffa cylindrica…….. | 31 |
| **Figure II-9 :** La luffa moulu…… | 31 |
| **Figure II-10 *:*** Plante de luffa…… | 31 |
| **Figure II-11 *:*** Coupe transversale de l'éponge de luffa…….. | 32 |
| **Chapitre III** | |
| **Matériels et méthodes** | |
| **Photo III-1 :** Charbon actif à 0,1 mm de diamètre…….. | 35 |
| **Figure III-2 :** Organigramme de préparation de luffa…….. | 36 |
| **Figure III-3** : Structure chimique des colorants dispersés : a) Bleu méthylène ; b) orange méthyle…….. | 37 |
| **Photo III-4 :** Préparations du colorant orange de méthyle…….. | 37 |
| **Photo III-5** : Préparations du colorant bleu de méthylène…….. | 38 |
| **Figure III-6:** Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ……..... | 39 |

# *Liste des figures*


| | |
|---|---|
| **Figure III-7:** Spectrophotomètre UV/visible utilisé…… | 40 |
| **Chapitre IV** | |
| **Résultats et discussions** | |
| **Figure IV-1** : Spectre IR de charbon actif avant et après l'adsorption d'orange méthyle……. | 44 |
| **Figure IV-2** : Spectre IR de charbon actif avant et après l'adsorption de bleu méthylène…….. | 45 |
| **Figure IV-3**:La variation de la concentration en fonction du temps (orange méthyle, pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr /min)……. | 46 |
| **Figure IV-4**:la variation de la concentration en fonction du temps (Bleu de méthylène, pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min)…… | 46 |
| **Figure IV-5**: Modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/OM…….. | 47 |
| **Figure IV-6- :** Modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/OM……. | 48 |
| **Figure IV-7:** Modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/BM…….. | 48 |
| **Figure IV-8 :** Modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/BM…….. | 49 |
| **Figure IV-9:** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=20mg/L ; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min)…… | 50 |
| **Figure IV-10 :** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=100 mg/L ; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min)……. | 50 |
| **Figure IV-11 :** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=20 mg/L; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min)…… | 51 |
| **Figure IV-12 :** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=100 mg/L; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min)…….. | 51 |
| **Figure IV-13:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min)……..... | 53 |
| **Figure IV-14:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min)…….. | 54 |
| **Figure IV-15:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min)…… | 55 |
| **Figure IV-16:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min)……. | 56 |
| **Figure IV-17:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=4, V=250 tr/min)…… | 57 |
| **Figure IV-18:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=4, V=250 tr/min)…….. | 58 |
| **Figure IV-19:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=4, V=250 tr/min)…… | 59 |
| **Figure IV-20:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100mg/L, pH=4, V=250 tr/min)……... | 60 |
| **Figure IV-21:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=7, V=250 tr/min)……..... | 61 |
| **Figure IV-22:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=7, V=250 tr/min)…….. | 62 |
| **Figure IV-23:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=7, V=250 tr/min)…… | 63 |
| **Figure IV-24:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=7, V=250 tr/min)…….. | 64 |
| **Figure IV-25 :** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le | |

# *Liste des figures*


| | |
|---|---|
| support charbon actif……. | 66 |
| **Figure IV-26:** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif …… | 66 |
| **Figure IV-27 :** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif……. | 67 |
| **Figure IV-28 :** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif…….…… | 67 |
| **Figure IV-29:** Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM…… | 68 |
| **Figure IV-30:** Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM.…….. | 68 |
| **Figure IV-31:** Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM…… | 69 |
| **Figure IV-32:** Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM…… | 69 |
| **Figure IV-33:** Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.……. | 70 |
| **Figure IV-34:** Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.……. | 70 |
| **Figure IV-35:** Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM…….. | 71 |
| **Figure IV-36:** Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.……. | 71 |

## Introduction générale

La pollution de l'eau et de l'environnement, considérée aujourd'hui comme un problème planétaire, résulte essentiellement de l'augmentation des rejets industriels de natures diverses dans la nature. Parmi ces rejets, ceux issus des industries textiles et chargés en colorants sont très souvent toxiques et non biodégradables **[1]**.

De nos jours, la mise au point de nouvelles méthodes efficaces et économiques destinées à la dépollution des eaux connaît un essor croissant dans le monde. En effet, de nombreux laboratoires dans le monde, de différents horizons et spécialités, s'intéressent de plus en plus à la dégradation de la matière organique polluante. Dans ce contexte, les processus basés sur l'adsorption bénéficient d'une attention particulière **[1]**.

Du point de vue application, ce sont les charbons actifs qui restent les plus utilisés. Cependant, malgré leurs grandes efficacités, ils restent confrontés, néanmoins, à certains inconvénients liés essentiellement aux couts onéreux et à leurs pertes par oxydation pendant les cycles de régénération.

Pour toutes ces raisons évoquées, de nombreux laboratoires s'intéressent aujourd'hui à développer de nouveaux adsorbants à base de fibre naturels notamment ceux à base du luffa.

Dans cette présente étude, nous sommes proposés d'effectuer une étude sur les éliminations en mélange de deux colorants le bleu de méthylène (BM) et l'orange méthyle (OM) sur le charbon actif à base du luffa. Ces colorants hydrosolubles sont en effet issus des effluents d'usines textiles et des tanneries et sont chargés en matériau organique **[2]**.

Pour les mélanges binaires de couple (OM/BM), l'étude cinétique à été effectuée afin de mettre en évidence l'influence de la présence du co-adsorbat sur le temps de contact ou pseudo-équilibre entre adsorbant et adsorbat principal.

Compte tenu de l'hétérogénéité de la composition des rejets liquides de l'industrie textile, nous avons étudié l'adsorption en mélanges binaires des deux colorants suscités. Ainsi donc, nous avons déterminé les isothermes simples et modifiées concernant la multi-adsorption pour le mélange de deux colorants **[2]**.

Le but de ce travail est d'étudier les capacités d'adsorption du luffa carbonisé de deux colorants : le bleu de méthylène (BM) et l'orange de méthyle (OM). Ces deux colorants ont un large usage dans l'industrie pharmaceutique et du textile et présentent une toxicité non négligeable.

Afin de mener à bien le travail, ce mémoire est subdivisé en quatre chapitres:

- Les colorants textiles : ce chapitre présente les différents types et classification des colorants.
- L'adsorption : présente les types d'adsorption et l'adsorption compétitive en mélanges binaires.

- Matériels et méthodes : les caractéristiques des appareillages et produits utilisés ainsi que les méthodes de préparation du support adsorbant sont présentées.
- Résultats et discussions : est consacrée à la présentation et à la discussion des différents résultats expérimentaux obtenus.

  Afin d'exploiter encore plus nos divers résultats expérimentaux, nous avons effectué des modélisations mathématiques en se basant sur les modèles de Langmuir, Freundlich afin de déterminer et de quantifier les paramètres liés à chaque modèle.

# CHAPITRE I

# LES COLORANTS TEXTILES

## I.1. Historique

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels **[1].**

## I.2. Généralités

Un colorant doit posséder, autre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation **[2].**

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 chromophores **[2].**

La molécule colorante étant chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements

chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule **[2].**

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π 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 π, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées.

**Tableau I.1:**Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante **[2].**

| **Groupements chromophores** | **Groupements auxochromes** |
|---|---|
| Azo (-N=N-) | Amino (-$NH_2$) |
| Nitroso (-NO ou –N-OH) | Méthylamino(-$NHCH_3$) |
| Carbonyl (=C=O) | Diméthylamino (-$NH_3$_$NH_3$) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyl (-HO) |
| Nitro (-$NO_2$ ou =NO-OH) | Alkoxyl (-OR) |
| Sulphure (>C=S) | Groupe donneurs d'électrons |

## I.3.Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique **[3]**. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires **[4]**. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice . Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus

classiques sont le nitro (─$NO_2$), le diazo (─N═N─), le nitroso (─N═O), le thiocarbonyl (─C═S), le carbonyl (─C═O), ainsi que les alcènes (─C═C─). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule **[5]**. La molécule qui les contient devient chromogène . La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome» **[4]**. Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH, $SO_3$, OH) ou basiques ($NH_2$, NHR, $NR_2$) **[6]**. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant **[5]**.

## I.4.Utilisation

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement **[7]**:

- 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.

## I.5.Classification

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

### I.5.1.Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation …). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée **[8].**

Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.

- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "colore index".

## I.5.2.Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu **[8]**. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

### I.5.2.1.Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

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

### I.5.2.2.Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (Toluène, naphtalène, xylène et anthracène) **[9]**.

Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels **[10].**

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de nom de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphtalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés

d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yalow ou G= green = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière).La production totale mondiale de colorants est estimée à 800 millions tonnes/an **[11]**.

## I.5.3.Classification chimique

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

### I.5.3.1.Les colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène$C_6H_5$-N=N-$C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858 **[12]**.Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

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 colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production 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.

On 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 **[13,14]**.

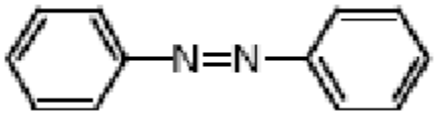



**Figure I.1:** Colorant Azoïque **[13,14]**

### I.5.3.2Les colorants anthraquinoniques

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

amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose **[15]**.

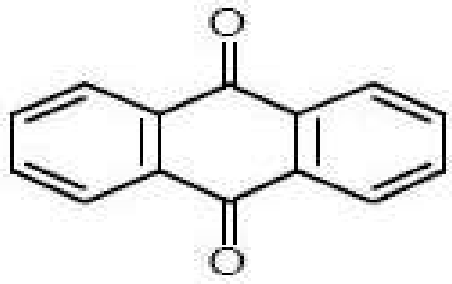


**Figure I.2** : La molécule anthraquinone (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracéne, dérivé de l'anthracène)

**I.5.3.3.Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues 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 utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales **[16 ; 17]**.

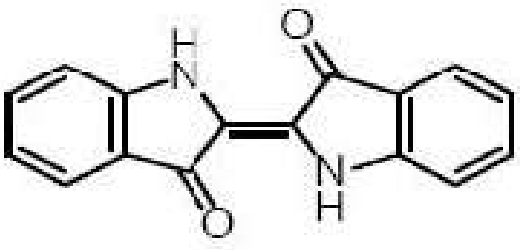


**Figure I.3**: structure de l'indigo

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one (nom IUPAC)

**I.5.3.4.Les colorants triphénylméthanes**

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 de couvrir 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 **[18]**. La figure I.4 donne un exemple de colorants triphénylméthanes.

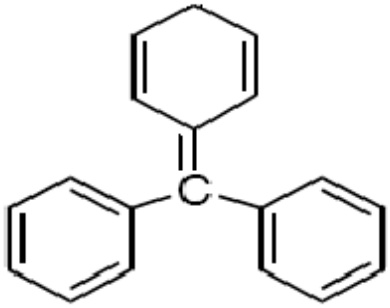


**Figure I.4 :** structure de triphénylméthane

**I.5.3.5.Les colorants xanthènes**

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peut utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression **[19,2]**.

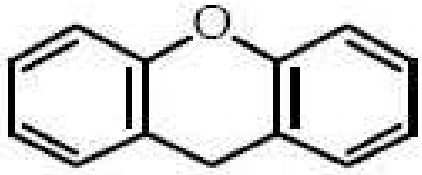


**Figure I.5** : Structure moléculaire d'un colorant xanthène

**I.5.3.6.Les colorants phtalocyanines**

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.)**[21]**.

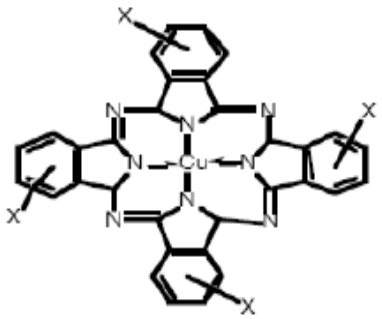


**Figure I.6 :** Structure de phtalocyanine. Exemple : phtalocyanine de cuivre.

**I.5.3.7.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 ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) **[22]**.

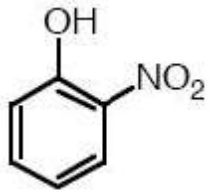



**Figure I.7**: Colorant Nitrés et Nitrosé

**I.5.3.8.Les colorants polyméthiniques**

Un exemple important de colorant polyméthinique pour lequel le groupe chromophore est (**-CH=)** ou (**-CR=)** est le jaune 11 dont la formule est la suivante :

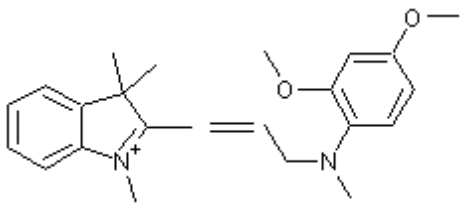



**Figure I.8**: Jaune 11

**II.5.3.9.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 imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases **[23]**. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

**I.5.3.10.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 **[24]**.

**I.5.3.11.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 **[25].**

## I.5.4.Classification tinctoriale

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

### I.5.4.1.Les colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactifs(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les $HN_2$et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine **[26].**

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,…etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose **[27].**

Ces colorants ont les structures suivantes :

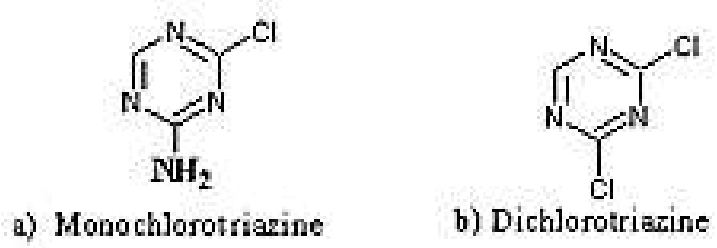



**Figure I.9:** Les groupes réactifs du colorant réactif.

### I.5.4.2.Les colorants directs

En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant. Les colorants directs ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates **[28]**. Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement 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. La figure I.10 donne un exemple de colorant direct.

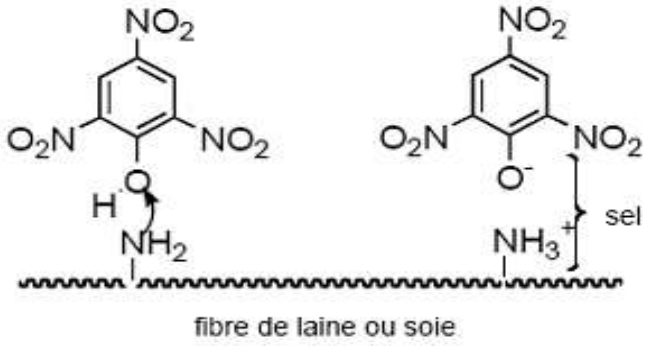



**Figure I.10 :** Colorant direct

**I.5.4.3.Les colorants à mordant**

Ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine des groupes cétoniques, ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques (le mordant) d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre, ce qui conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille figurent dans cette catégorie **[29].**

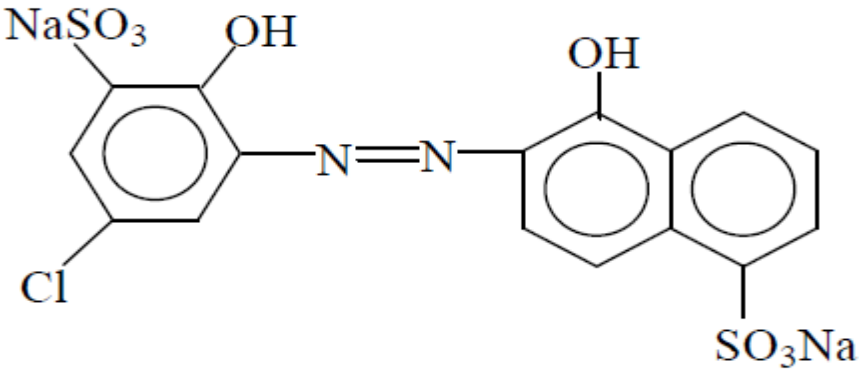



**Figure I.11 :** Colorant C.I.mordant bleue 9

**I.5.4.4.Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation 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 **[18].** La figure I.12 donne un exemple de colorant Azoïque insoluble.

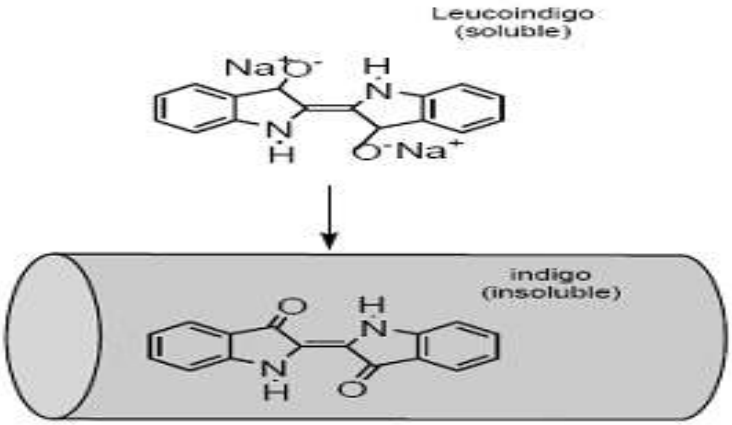



**Figure I.12 :** Colorant de cuve

**I.5.4.5.Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant ($-SO_3N_a$). Ils portent des noms commerciaux, dont leur marque est donnée entre parenthèses: Artisil (SANDOZ), Céliton (BASF), Cibaset (CIBA), Duranol (ICI), Sétacyl (GEIGY), Acétoquinone (FMC), exemple : rouge, violet, bleu, …etc **[30]**. Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintes en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes **[31]**.

**I.5.4.6.Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. La figure I.13 donne un exemple de colorant acide.

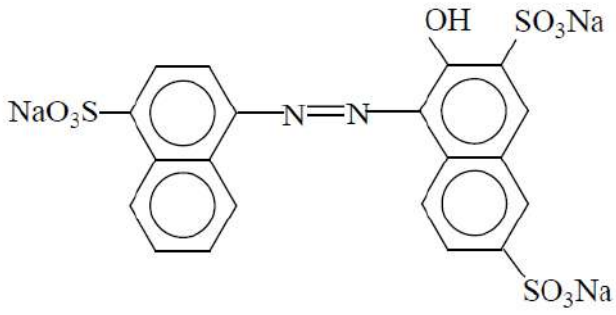



**Figure I.13:** Colorant C.I. Acid red 27

**I.5.4.7.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. La figure I.14 donne un exemple de colorant basique. Un colorants le plus important de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

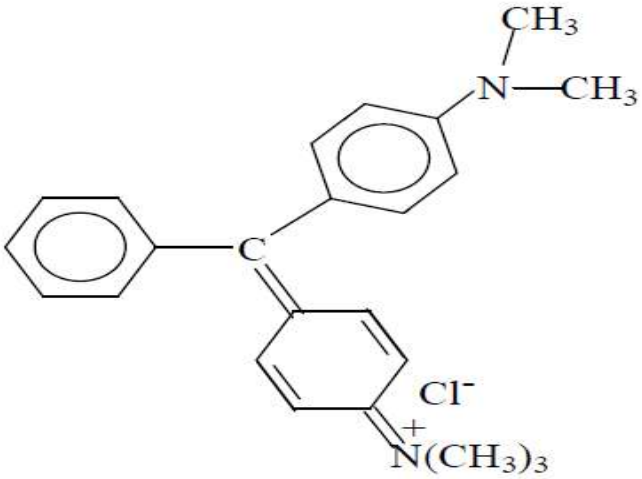



**Figure I.14:** Colorant CI Basic green 4

**I.5.4.8.Les colorants développés ou azoïques insolubles**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. La figure I.15 donne un exemple de colorant Azoïque insoluble.

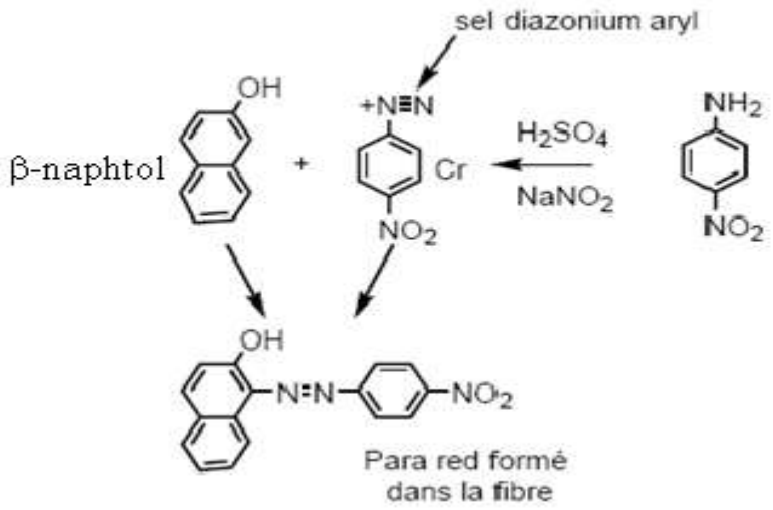



**Figure I.15 :** Colorant Azoïque insoluble

## I.6.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 ont montré les effets toxiques et/ou cancirogéniques 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 !

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo **(N=N-)**. La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang.

L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alankochez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle **[32].**

## I.7.Impact des colorants textiles sur l'environnement et la santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

### I.7.1.Les dangers potentiels

#### I.7.1.1.Eutrophisation

Est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées), qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques.

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes **[33]**.

#### I.7.1.2.Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène Manahan **[34]** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de

matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

#### I.7.1.3.Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al **[35].** Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 $10^{-6}$g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### I.7.2.Les dangers à long terme

#### I.7.2.1.La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles **[36]**. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

#### I.7.2.2.La bioaccumulation

Désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables).

Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou co-facteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus important que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

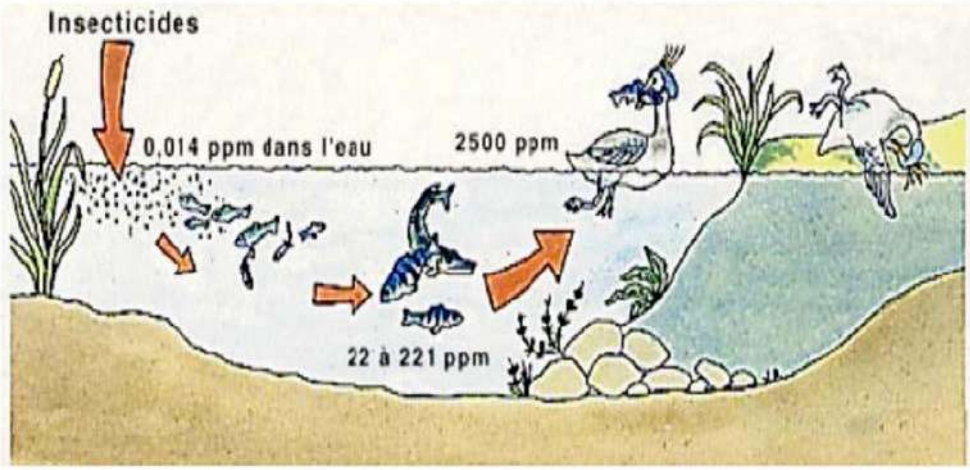



**Figure I.16 :** Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

**I.7.2.3.Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est **[37]**. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques **[38]**, et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

**I.7.2.4.Les sous produits de chloration (SPC)**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) **[39]** pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme **[39,40]**.

## I.8. Bleu de méthylène

## I.8.1.Définition

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines **[41]**. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoir adsorbants des solides **[41,42]**, et pour déterminer leur surface spécifique **[43]**.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci dessous. (Figure I.17)

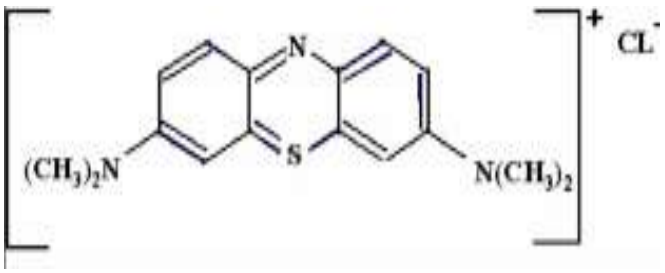



**Figure I.17:** Structure chimique du bleu de méthylène.

Le bleu de méthylène est un composé organique dont la formule chimique est bis (dimethylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure. Ses caractéristiques sont présentées dans le tableau I.2.Il est soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool.

**Tableau I.2:** Caractéristiques du bleu de méthylène **[44]**.

| | Formule brute | Masse molaire ($g\ mol^{-1}$) | Solubilité dans l'eau à 20°C ($g\ L^{-1}$) | Température de fusion (°C) |
|---|---|---|---|---|
| **Bleu de méthylène** | C16H18ClN3S, xH2O | 319,85 (anhydre) | 50 | 190 |

## I.8.2.Utilisation les colorants textiles

C'est le plus important des **colorants basiques**. Il est vendu en pharmacie, droguerie et utilisé dans divers domaines :

- Il sert d'indicateur coloré redox: sa forme oxydée est bleu tandis que réduit il est incolore.
- Il est employé comme colorant histologique. Le bleu de méthylène teint le collagène des tissus en bleu.
- Il est utilisé pour colorer le Curaçao et certaines variétés de Gin.
- En médecine, il est fréquemment utilisé comme marqueur afin de tester la perméabilité d'une structure (par exemple des trompes utérines lors d'une hystérosalpingographie), de préciser le trajet d'une fistule...
- Le bleu de méthyle est parfois utilisé pour apaiser les infections urinaires.
- Il peut servir d'antiseptique en aquariophilie.

## I.8.3.Toxicité

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament **[45],** dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7

mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée **[46].**

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants **[47]** et les eaux **[48].** L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux **[48,49].**
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile **[48]** et augmentation de la fréquence cardiaque **[50].**
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal **[49],** nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains **[48, 50,51].**

## I.9.Orange méthyle

### I.9.1.Définition

Méthyle orange (MO), orangé III **[52]** ou encore orangé de méthyle, il existe comme une poudre orangé, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

Sa formule chimique est $C_{14}\,H_{14}N_3O_3SN_a$ est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}\,H_{14}N_3O_2\,S\text{-}OH$ / $C_{14}\,H_{14}N_3O_2\,S\text{-}O\text{-}$. Le pKa de ce couple est 3,7. La formule développée du méthyle orange est représentée dans la figure ci dessous. (Figure I.18)

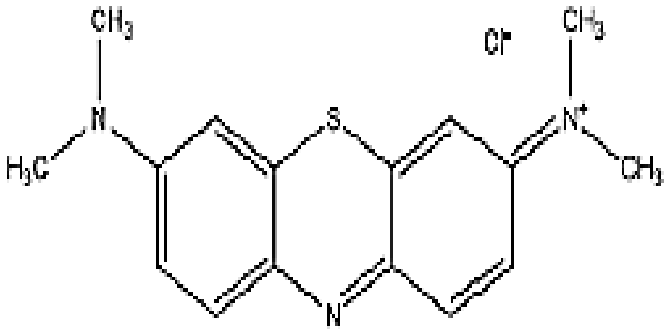



**Figure I.18:** Structure chimique du méthyle orange.

### I.9.2.Caractéristiques physico-chimiques du l'orange méthyle(MO)

Les aminoazobenzène sont protons en fonction du pH aussi bien sur le groupe amino que sur l'azote-b du groupe azo. Pour les hydrox azoïques, c'est le groupe -OH qui est impliqué dans un équilibre acide-base. Lorsque les colorants fixent des protons, les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ sont déplacées et la coloration de la solution change.

Les propriétés physico-chimiques du l'orange méthyle sont regroupées dans le Tableau I.3

**Tableau I.3 :** Propriétés physico-chimiques du l'orange méthyle.

| | |
|---|---|
| **Masse Moléculaire ($g.mol^{-1}$)** | 327,34 |
| **pKa** | 3,7 |
| **Solubilité** | 5.2 $g.L^{-1}$ dans l'eau à 20°C 1.0 $g.L^{-1}$ dans éthanol à 20°C |
| **Couleur** | Rouge orangé à pH < 3.2 et Jaune à pH > 4.4 |
| **Fonction** | Sulfonate de Sodium ($SO_3Na$), groupement Azo (N=N) et Amine tertiaire |
| **DL50 ($mg.Kg^{-1}$)** | 4100 |

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les différents types de colorant, leurs classifications, leurs utilisations et leurs toxicités. Dans cette étude on a choisi deux colorants importants : le bleu de méthylène et l'orange de méthyle qui va faire l'objet de notre étude.

# *CHAPITRE II*

# *ADSORPTION*

## II.1.Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C.Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption **[53].**

## II.2.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisent en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à la quelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeux ou liquide. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé ou liquide qui subit l'adsorption est appelé : adsorbat **[54].**

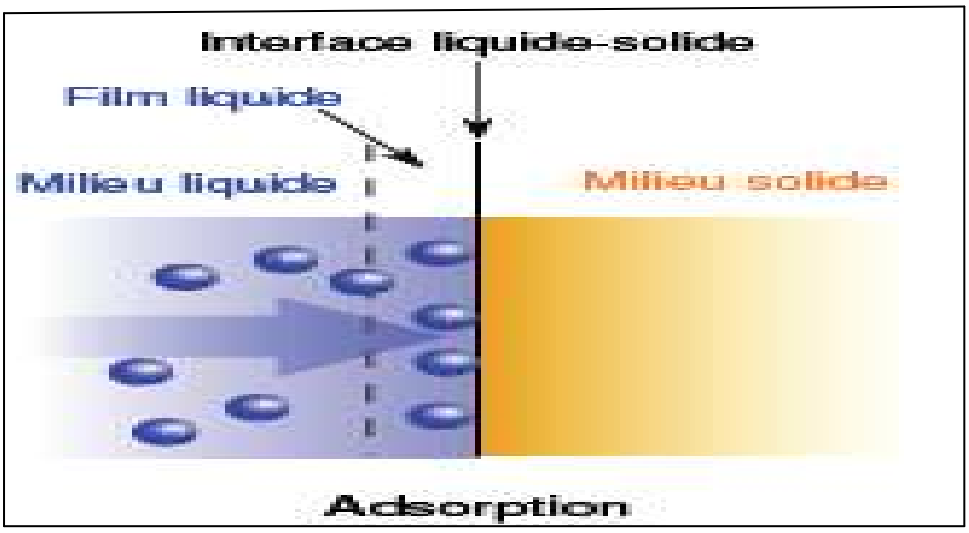



**Figure II .1 :** Illustration de phénomène d'adsorption **[55].**

## II.3.Types d'adsorption

### II.3.1.L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide **[56].** La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise enter 20 et 200 Kcal/mol **[57].**

### II.3.2.L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20kcal/mol **[56].** Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible). La physisorption est rapide et réversible. Le tableau II.1 présente les différences entre les deux types d'adsorption.

**Tableau II.1 :** Les différences entre les deux types d'adsorption **[58]** .

| **Propriétés** | **Adsorption physique** | **Adsorption chimique** |
|---|---|---|
| Energie d'adsorption | 5 à 10 kcal/mole | 20 à 100 Kcal /mole |
| Température de processus | Inférieure à la température D'ébullition de l'adsorbat | Elevée |
| Nature de processus | Physique (Van der Waals) | Chimique |
| La désorption | Plus ou moins parfaite | Difficile |
| Energie d'activation | Non appréciable | Peut être mise en jeu |
| La cinétique | Très rapide | Lente |
| Etat de surface | Formation de multicouche | Conduite tout ou plus à une monocouche |

## II.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu **[59]**. Elles ont montré que l'adsorption des adsorbats est

relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente **[60]**.

## II.5.Les facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui ou l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle de solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont **[61].**

### II.5.1. Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un de composant de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

### II.5.2. Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autre corps polaire. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

### II.5.3.pH

Le pH a un effet non négligeable sur le processus d'adsorption. Dans la plupart des cas et surtout pour les substances acides, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles.

### II.5.4. Concentration

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables. De façon générale, l'adsorption augmente dans le même sens que la concentration initiale.

### II.5.5. La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

## II.6.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se déroule essentiellement en trois étapes comme le montre la Figure I.2, ci-après **[62]**:

**a) Diffusion externe du soluté** : Elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

**b) Diffusion interne dans la structure poreuse du solide *:*** Elle a lieu dans le fluide remplissant les pores; les molécules diffusent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Ces transferts sont généralement décrits par des coefficients de diffusion qui regroupent plusieurs phénomènes de migration.

**c) Diffusion moléculaire *:*** Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion, appelée diffusion de surface, est aussi additive par rapport aux flux de matière globaux **[63].**

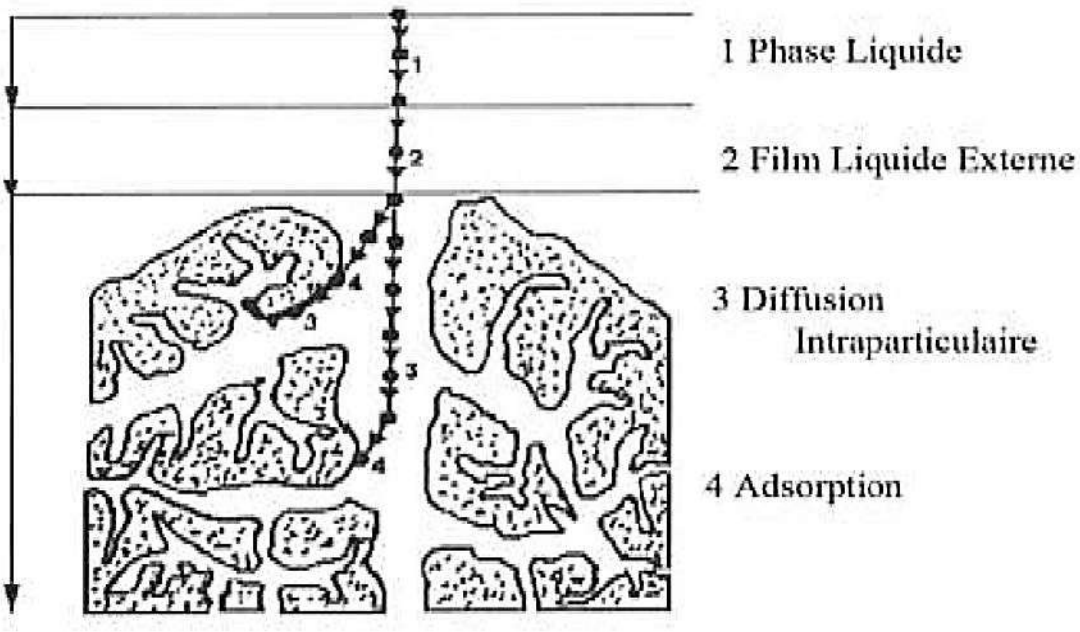



**Figure II.2:** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux **[64].**

## II.7. Adsorption en système batch

L'adsorption comme tout processus de transfert est réagie par un mécanisme d'échange entre les phases mises en présence. Le mécanisme d'adsorption dépend des caractéristiques physico-chimiques du système et des conditions opératoires du procédé. Il fait appel au potentiel des forces motrices, au gradient de concentration et à la force de diffusion dans les pores **[65].**

## II.8.Les modèles d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (Qe) et la concentration sous laquelle elle a lieu (Ce). Il s'agit de relations non cinétiques

Qe= f (Ce), que l'on nomme isothermes.

Soit :

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg) ;

m: masse d'adsorbant (g) ;

Qe =x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g) ;

Ce : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L ou mmol/L).En général, la concentration de l'adsorbât retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté Co et la concentration finale du soluté C. La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre Qe est donnée par l'équation (1) :

$$Q_e = V/m(C_0 - C_e) \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

V : volume de la solution (L) ;

m: Masse d'adsorbant (g) ;

Co : concentration initiale de l'adsorbat;

Ce : concentration à l'équilibre de l'adsorbat **[66].**

## II.9.Isothermes d'adsorption

### II.9.1.Classification des isothermes d'adsorption

Pour l'adsorption en systèmes mono-composés simple en solution aqueuse, on distingue quatre classes principales selon Giles et al **[67].**

- **Classe L :** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.
- **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 à l'attraction latérale des molécules qui s'attirent par des forces de Van der Waals.

- **Classe H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale. Dans ce cas, 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 **[67]**.

- **Classe C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont crées au cours de l'adsorption **[67]**.

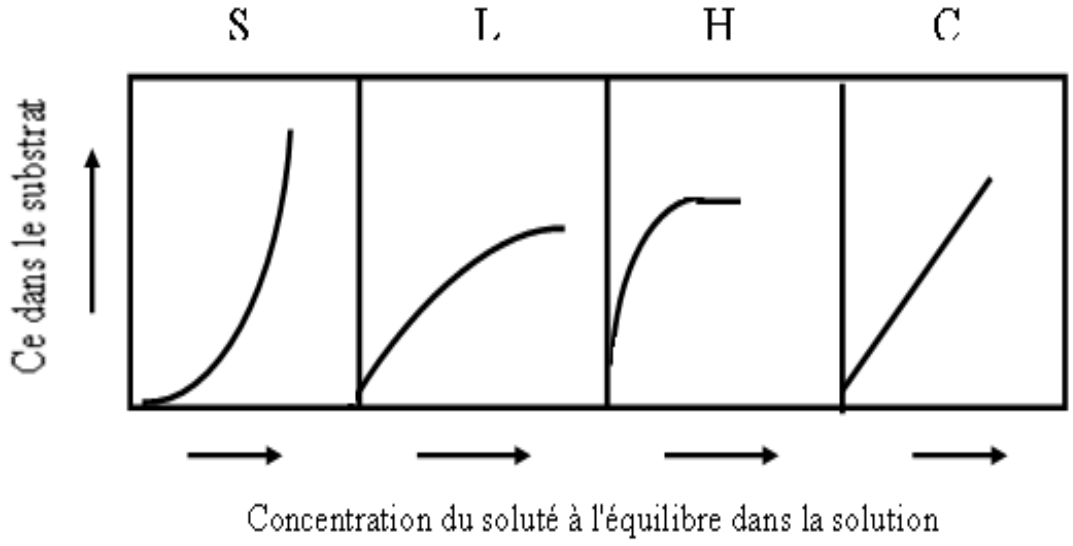



**Figure II.3 :** Différentes types d'isothermes selon Giles et al **[67].**

## II.9.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles sont utilisés dans la littérature scientifique pour décrire l'adsorption de molécules à l'interface solide-solution **[68]**.

### II.9.2.1.Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées selon l'équation (2) :

$$Q_e = K_f . Ce^{\,n} \qquad (II.2)$$

Où les paramètres suivants représentent :

$K_f$ : constante relative à la capacité d'adsorption.

Ce : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en $mg.L^{-1}$).

Qe: quantité adsorbée à l'équilibre exprimée (en $mg.g^{-1}$).

La constante « n », donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n (0,1 < n < 0,5) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que celles les plus élevées révèlent une adsorption modérée (0,5 < n < 1) ou faible (n > 1). La constante « n » est très souvent remplacé par « 1/n » qui désigne aussi le facteur d'hétérogénéité **[69]**.

### II.9.2.2. Modèle de Langmuir

Le modèle d'isotherme proposé par Langmuir (eq.3) est le plus simple. Il repose sur l'hypothèse d'une surface parfaitement homogène où chaque site donne lieu à l'adsorption d'une molécule d'adsorbat. Dans ce modèle, l'équation est réversible puisque le nombre de molécules qui arrivent à la surface est égal à celui de molécules qui la quittent **[70]**.

$$Q = \frac{Qm\,.K.Ce}{(1+K.C)} \qquad (II.3)$$

Où les paramètres suivants représentent :

Q : quantité adsorbée expérimentale par unité de masse ($mg.g^{-1}$).

$Q_m$ : quantité maximale d'adsorption après extrapolation ($mg.g^{-1}$).

K : constante d'équilibre de l'adsorption ($L.mg^{-1}$).

$C_e$: concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide ($mg.L^{-1}$).

## II.10.Adsorption compétitive en mélange binaires

L'introduction d'un co-adsorbat dans un système simple constitué d'un adsorbat en solution aqueuse mis en présence d'un matériau adsorbant, pourrait modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet, survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui pourront modifier les performances du matériau adsorbant. Ces interactions compétitives peuvent s'établir de deux façons: l'une lors de la diffusion intra particulaire ; l'autre à l'état d'équilibre entre les solutés possédant une affinité différente pour la surface du solide. Certains auteurs ont caractérisé les paramètres d'interactions entre les différents solutés qui pourraient s'élaborer durant les étapes de la diffusion à la surface du solide **[71].**

## II.11.Modélisation des isothermes d'adsorption compétitive

### II.11.1.Le modèle modifié de Freundlich pour l'adsorption compétitive

Il est connu que l'adsorption soit sujette à une compétition entre plusieurs espèces. Afin de tenir compte du phénomène de compétitivité, de nombreux modèles modifiés de Freundlich ont

été établis, souvent empiriques, sans aucune base physique, par exemple plusieurs isothermes modifiées de Freundlich (Fritz & Schindler, 1981; Sheindorf et al, 1981) généralisent l'équation de Freundlich pour espèces compétitives d'après l'équation suivante **[71]**:

$$Q_i = \mathrm{K_i} C_i \left(\sum_{\mathrm{j}=1}^{\mathrm{m}} \mathrm{a_{i\,,j}\, c_j}\right)^{\mathrm{ni}-1} \qquad \text{(II.4)}$$

Le coefficient de compétition de l'espèce en présence de l'espèce est les coefficients de l'isotherme de Freundlich de l'espèce. Cette formule a été appliquée avec succès à l'adsorption des cations, à l'adsorption les anions dans les sols, ainsi que pour l'adsorption des composés organiques sur charbon actif.

## II.11.2.Le modèle modifié de Langmuir pour l'adsorption compétitive

Bien que l'isotherme de Langmuir soit employée couramment, sa linéarisation ne donne pas toujours de bons résultats. Plusieurs explications sont été suggérées. La première explication est l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. Dans ce cas il est possible de généraliser l'isotherme de Langmuir pour les (bi, Qm, i) chacun d'eux correspond à un site d'adsorption d'après l'équation suivante:

$$Q = \sum_{i=1}^{p} \mathrm{Q_m}\ \mathrm{,i} \frac{b_i\, C}{1+b_i\, C} \qquad \text{(II.5)}$$

Mais plusieurs auteurs sont démontrés qu'un ajustement parfait de ce modèle, ne peut démontrer à priori l'existence de plusieurs types de sites.

- La deuxième explication des mauvais résultats obtenus de la linéarisation de la fonction Q/C en fonction de Q est la diminution de l'énergie d'adsorption à mesurer que la fraction des sites occupés augmente. Dans ce cas l'indépendance entre deux sites n'est plus valide.
- La troisième explication est la compétitivité entre deux espèces. La modification de l'isotherme de Langmuir donne l'équation (6) :

$$Q_i = Q_{m,i} \frac{b_i\ C_i}{1+b_i C_i\ +b_i\ C_i} \qquad \text{(II.6)}$$

Cette équation a été généralisée par Murali et Aylmore (1983) pour une compétition entre espèces **[72].**

$$Q_i = Q_{m,i} \qquad \text{(II.7)}$$

Selon cette formule, la capacité de saturation Qm est indépendante de la compétitivité (les différentes espèces sont adsorbées par les mêmes sites d'adsorption) et l'isotherme simple de Langmuir peut être utilisée pour l'obtenir. Par contre la constante d'affinité est dépendante de compétitivité des espèces **[72].**

## II.12.Les adsorbants : propriétés générales

Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière **[75].**

## II.12.1.Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau II.2.

**Tableau II.2:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels **[75].**

| **Adsorbant** | **Surface spécifique ($m^2$.g-1)** | **Taille des pores (nm)** | **Porosité interne** |
|---|---|---|---|
| Charbon actif | 400 à 2000 | 1.0 à 4.0 | 0.4 à 0.8 |
| Zéolithes | 500 à 800 | 0.3 à 0.8 | 0.3 à 0.4 |
| Gels de silice | 600 à 800 | 2.0 à 5.0 | 0.4 à 0.5 |
| Alumines activées | 200 à 400 | 1.0 à 6.0 | 0.3 à 0.6 |

## II.12.2.Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles **[76],** notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent **[77]**.

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation…ect). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain **[79,80,81]** . Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le

charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs **[76]**.

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent **[78]**, permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

## II.12.3.Le charbon actif et l'adsorption

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisé pour enlever seulement les différents types de colorants **[73, 74]** mais sont également employé pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les ions en métal**[82, 83,84],** les phénols **[85,86],** les hydrocarbures chlorés **[87]**, les substances humiques, les composés organiques qui causent le goût et l'odeur **[88,89]**…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.

## II.13.Les types de charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont:

## II.13.1.Le charbon actif en poudre (CAP)



**Figure II.4 :** Schéma du charbon actif en poudre (CAP) **[90].**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide **[90].**

## II.13.2. Le charbon actif en grain (CAG)

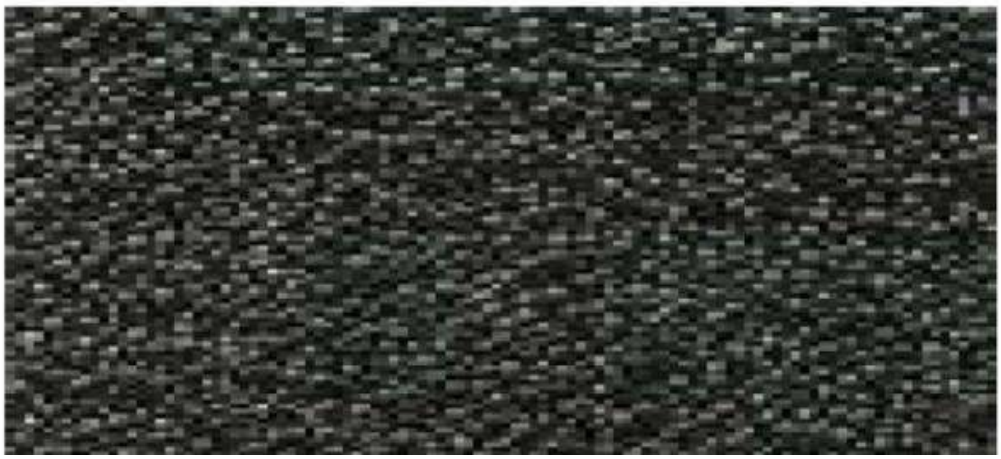


**Figure II.5 :** Schéma du charbon actif engrain (CAG) **[90].**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption **[90].**

## II.13.3.Charbon actif en Fibre (CAF)

C'est dans ce contexte quel ont intéressé à la valorisation des fibres naturelles, qui est le luffa pour l'utiliser comme adsorbant pour la décoloration des rejets de l'industrie textile. Plusieurs recherches ont opté pour valoriser ou utiliser le charbon actif à base naturelles (Sciure, écorce et farine de bois…) moins onéreuses pour l'extraction des colorants par adsorption**.**

## II.14. Présentation générales des fibres cellulosiques de luffa cylindrica

On consacré notamment à une description des fibres cellulosiques de luffa cylindrica particulièrement de la morphologie très intéressante des fibres provenant du réseau fibreux de la courgette. Le luffa cylindrica est distingué de l'acutangula par son fruit lisse et cylindrique, le fruit de luffa d'acutangula est également cylindrique mais à un cou effilant et 10 arêtes longitudinales en avant les deux fruits sont généralement de 2à3 pouces de diamètre et de 15 à18 pouces de longueur.



**Figure II.6:**La luffa jaune de luffa cylindrica.



**Figure II.7:** La courge de luffa cylindrica.

## II.15.La luffa moulu

La luffa moulu fin est souvent employé pour créer des savons avec un abrasif de nettoyage **[91]**.



**Figure II.8 :** Savons de luffa cylindrica




**Figure II.9 :** La luffa moulu

## II.16.Compositions et structures chimiques

### II.16.1.les compositions

- **Eponge :** luffa cylindrica.
- **Nom commune :** courge de dishrag, luffa lisse, lof, luffa, nerua, belustra, calabaza de aristas, luffa d'éponge, kimput, bloostru, tores de ghiya, nenwa, kua de Tsu de ta, shui kwa.



**Figure II.10 :** Plante de luffa

- **Famille :** cucurbitacées (famille de courge)

L'éponge de luffa est une vigne courante tropicale avec des fleurs jaunes les fruits sont lisses et cylindrique formés. La longueur du fruit est d'un à deux pieds. Le jeune fruit est employé comme légume cuit bien que quelques jardiniers accroissent le luffa lisse pour l'intérieur fibreux.

La fabrication fibreuse est une excellente éponge mais il ya a également des applications industrielles (water filters). Dans la médecine traditionnelle de Suriname, il est employé entant que diurétique, et comme jus de fruit employé contre l'hémorragie interne. Les graines ont les propriétés laxatives **[91]**.

## II.16.2.Structure chimique

Les principaux constituants des fibres de luffa, cylindrica sont : La cellulose 60%, l'hémicellulose et la lignine 48% **[91]**.

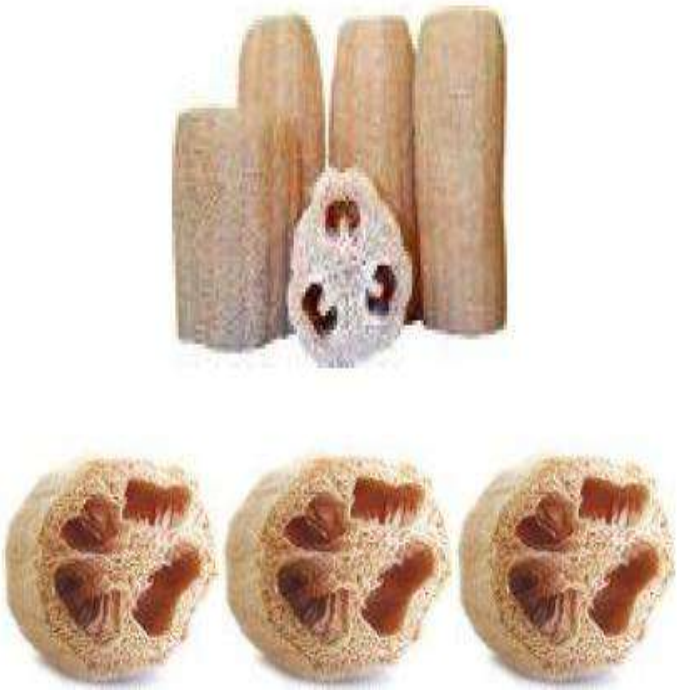


**Figure II.11 :** Coupe transversale de l'éponge de luffa.

## II.16.2.1.Cellulose

Cellulose du (latin cellula, «petite chambre» et «ose, un type de glucide», glucide complexe, principal constituant de la paroi de toutes les cellules végétales, chez les plantes, la cellulose Est normalement combinée à des substances ligneuses, des matières grasses ou des gammes. A quelques exceptions prés chez les insectes, la véritable cellulose n'existe pas dans les tissus animaux **[91]**.

## II.16.2.2.L'hémicellulose

On désigne par le terme d'hémicellulose des constituants des végétaux on fait très différents de la cellulose, ce sont des polyholosides ramifies dont la chaîne principale peut être formée de motif xylose (qui est un aldopentose), galactose ou glucose et mannose. Les hémicellulose accompagnent constamment la cellulose la constitution des tissus végétaux lignifiés, comme le bois **[91].**

## II.17.Propriétés physiques et chimiques

### II.17.1.Propriétés physiques

Le FLC à des parois rugueuses, rigides et flexibles, les cordons du réseau de luffa cylindrica sont connus pour leur usage (lavage bain, vaisselle).

- Action de la chaleur : la FLC jaunie autour de 120˚c.
- Densité : la FLC à une densité très faible de l'ordre de 0.06 permet une très grande porosité. La densité des fibres isolées est de l'ordre 0.95 à 1et qui est inférieur à celle des fibres de cotons.
- Combustion : la FLC s'enflamme rapidement.
- Taux d'humidité :
  - Fibre brute : 9.2%.
  - Fibre blanchie : 9.56%.
  - Surface spécifique : de l'ordre de 18-27 $m^2/g$ **[91]**.

### II .17.2. Propriétés chimiques

### II.17.2.1. Action des oxydants

L'eau de javel, l'eau oxygénée, le peroxyde de sodium, le chlorure de chaux et le persel, avec une dilution suffisante détruisent les matières colorantes naturelles contenues au sein des fibres ainsi que les cires et les matières grasses, faiblement diluées, ils provoquent l'usure rapide des fibres, la cellulose se transforme en partie en oxy-cellulose.

### II.17.2.2.Action des acides

Les acides chlorhydriques (HCl à 37%) et les acides sulfuriques concentrés à la température ordinaire de 20˚c détruisent le luffa l'attaque des LFC par l'acide sulfurique ($H_2SO_4$ 96%) conduit à la dégradation totale du matériau. Cette destruction est caractérisée par une dissolution totale de la cellulose, la structure du réseau de fibres se dégrade, mais l'ossature est conservée avec plus ou moins une certaine fragilité du réseau.

# CHAPITRE III

# MATERIELS ET METHODES

## III.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'adsorption en mélanges binaires (adsorption compétitive) des deux polluants organiques choisis «bleu de méthylène (BM) et méthyle d'orange (OM)» sur le charbon actif préparé à base de luffa.

L'étude de l'adsorption batch des deux colorants organiques, repose sur trois étapes :

- Etude paramétrique (la température, le temps de contact et le pH).
- Etude de l'équilibre d'adsorption.
- Etude de la cinétique d'adsorption.

Dans ce contexte, la démarche suivie pour aboutir à l'objectif assigné se résume d'abord à préparer le support adsorbant envisagé. Par la suite, des essais d'adsorption en systèmes mono-composés simples puis en mélanges binaires du couple (adsorbat/Co-adsorbat) sont effectués.

Les différents résultats obtenus seront modélisés en utilisant quelques modèles mathématiques adéquats afin d'accéder aux paramètres de chaque modèle ciblé.

## III.2.Matériels et méthodes

### III.2.1. Matériel

Matériels utilisés dans cette étude est le suivant :

- pH mètre : HANNA instruments HI8519N
- Balance analytique : Sertorius LP620P (Précision 0.01g)
- Spectrophotomètre UV- visible de type SHIMADZU (UV mini 1240) l'analyse a été faite dans des cuves en quartz et en verre de langueur 1cm
- FTIR (Fourier transforme Infrared) Spectrophotomètre infrarouge.
- Agitateur HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min).
- Etuve MEMMERT.
- Four à moufle (nüve MF 180).
- Thermomètre (chektemps°C).

### III.2.2.Produits

- Le bleu de méthylène de pureté 95% et M=327,34 g/mol de type Reidel-de Haën.
- L'orange de méthyle de pureté 99% et M=319,86 g/mol de type Reidel-de Haën.
- L'eau distillée.
- Acide nitrique ($HNO_3$) M=63,01g/mol de pureté 65% et de type Reidel-de Haën.
- Carbonate de sodium $Na_2CO_3$ M= 105,98 g/mol de pureté 98% et de type AnalaR NORMAPUR.

- Hydroxyde de sodium (NaOH) M=40g/mol de pureté 98% et de type Reidel-de Haën.
- Hydroxyde de chlorure (HCl) M=36,46 g/mol de pureté 37% et de type Reidel-de Haën.

### III.2.2.1. Adsorbant

Le charbon actif utilisé dans ce travail est préparé à base végétale. La luffa utilisé, fibre naturelle de la courgette mexicaine, est une plante cultivée dans le nord algérien. La courgette a une granulométrie inférieure à 0,5mm, les caractéristiques physique chimiques ont était déjà présentées dans le chapitre II.

- **Préparation du charbon actif**

Pour la préparation des adsorbants nous avons retenu un traitement physicochimique, sur la base des données bibliographiques. Les luffas sont des substances naturelles utilisées dans cette étude comme étant la matière première des adsorbants, qui ont été cultivées au niveau de la Wilaya de Média.

Les cordes de luffa carbonisé sont préparées selon l'organigramme présenté sur la figure(III.2). Le charbon actif obtenu (Figure III.1) est stocké dans un dessiccateur en vue de son utilisation.

**Figure III.1 :** Charbon actif à 0,1 mm de diamètre

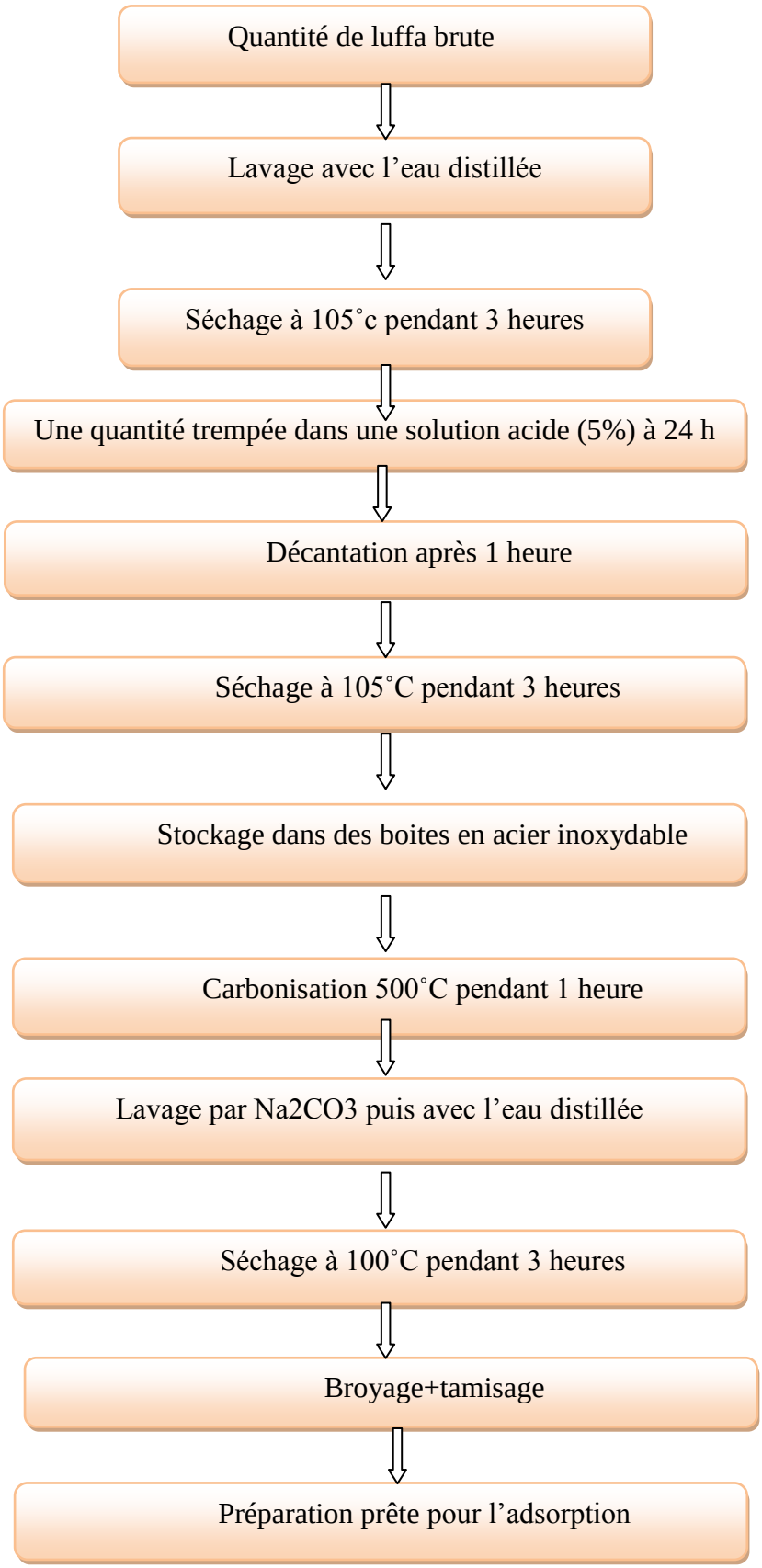
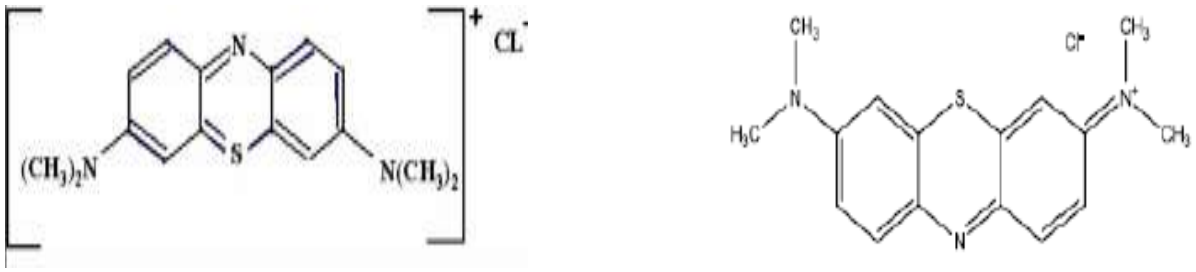



**Figure III.2 :** Organigramme de préparation du Luffa

**II.2.2.2.Adsorbat**

Les deux colorants utilisés comme polluants dans cette étude sont le bleu de méthylène et le rouge méthyle. Les formules exactes de ces colorants sont représentées sur la figure (III-3) :




(a) (b)

**Figure III.3**: Structure chimique des colorants dispersés :

a) Bleu de méthylène ; b) méthyle d'orange.

- **Préparation des solutions**

Les solutions des colorants utilisés sont préparées en tenant compte de leurs solubilités. Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode, qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série des solutions des concentrations bien déterminées au même pH sont représentées sur les figures (III.4) et (III.5).

**Figure III.4 :** Préparations du colorant orange de méthyle

**Figure III.5** : Préparations du colorant bleu de méthylène.

## III.2.3.Choix de la méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée est la spectrophotométrie UV visible. Une étude de leurs spectres UV visible à des longueurs d'ondes entre 200 et 700nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre type UV1240 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer les longueurs d'ondes qui correspondent aux maximum d'absorption, λ max est de l'ordre de 662nm et 436nm pour les colorants bleu de méthylène et méthyle d'orange dans l'ordre.

## III.3.Méthodes et techniques de caractérisation

## III.3.1.La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfaRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

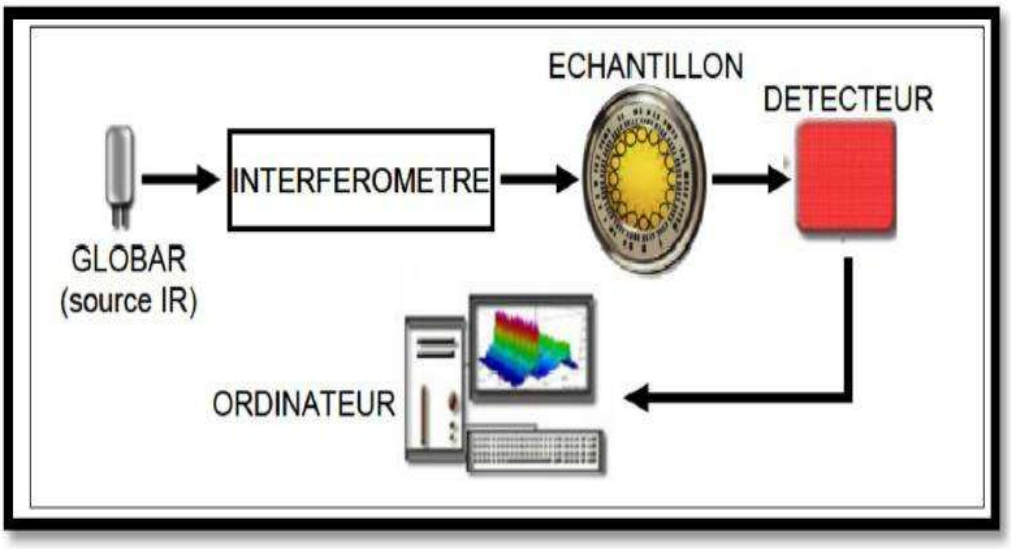



**Figure III.6:** Schéma de principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

## III.3.2. La spectroscopie UV- visible

Le principe de la spectroscopie UV - visible repose sur des transitions électroniques, i.e. le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible (400 - 800 nm). Dans le cas des composés organiques, ces transitions électroniques correspondent à des changements d'orbitales moléculaires de groupes fonctionnels spécifiques (chromophores). Ainsi, les spectres d'absorption d'un composé peuvent être utilisés pour sa caractérisation. Dans notre étude on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de type SHIMADZU (*UV mini 1240*) (Figure III.7).




**Figure III.7:** Spectrophotomètre UV/visible utilisé.

## III.3.3.Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité $I_0$ traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent I est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme :

$$A = \log I_0 / I = kcL \qquad \text{(III.1)}$$

Avec

A : Absorbance

I : Intensité du faisceau émergent

$I_0$ : Intensité du faisceau incident

k : Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($l.cm^{-1}.g^{-1}$)

c : Concentration massique du composé dosé (g/L)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

On peut écrire

$$A = \varepsilon \, L \, C$$

Avec

C = c /M : Concentration en quantité de matière ($mol.l^{-1}$)

L : Epaisseur de la cuve (cm)

M : Masse molaire (g/mol)

ε= M k : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ($cm^{-1}.l.mol^{-1}$)

## III.4. Etude de l'adsorption

## III.4.1. Système mono-composé simple

### III.4.1.1. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention à la surface de l'adsorbant.

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités retenues de l'adsorbat choisi (bleu de méthylène et/ou méthyle d'orange) depuis sa mise en contact jusqu'à l'obtention de l'équilibre adsorbant-adsorbat. Les concentrations en polluant ainsi que les masses de l'adsorbant utilisées sont toutes identiques.

Les tests consistent à mélanger dans des flacons tous identiques de capacité 250 ml des suspensions d'adsorbant (m=0,1g) avec des volumes de 100 ml de chaque polluant (BM ou OM).

Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis entre 1mn et 3 heures puis filtrés pour chaque prélèvement, les mesures de l'absorbance sont effectuées à la longueur d'onde appropriée. Le suivi des pH finaux est réalisé grâce à l'emploi du pH-mètre de type HANNA instruments HI8519N préalablement étalonné.

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans l'utilisation optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle. Deux équations cinétiques simples sont largement utilisées comme modèles de connaissance des phénomènes qui prédominent les processus d'adsorption des systèmes : Les équations de pseudo premier ordre et de pseudo seconde ordre.

Equation du pseudo premier ordre

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \qquad \text{(III.2)}$$

Equation du pseudo second ordre

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_e q_e^2} - \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III.3)}$$

## III.4.2. Système batch (mélange binaire)

Les expériences en système batch ont été effectuées à l'aide d'un agitateur HEIDOLPH de type MR 3001K (100_1400 tr/min). Pour chaque colorant (bleu de méthylène, méthyle d'orange), on traite des volumes identiques de 100 ml des solutions de colorant de concentrations égales à 20 mg/L et 100 mg/L, accepté les expériences dans lesquelles l'effet de concentration initiale du colorant a été étudié, avec 0,1 g de charbon actif. Le pH des solutions est ajusté avant l'addition de l'adsorbant.

Le mélange est agité pendant trois heures à température ambiante et avec une vitesse d'agitation égale à 250 tr/min. Les échantillons sont collectés à intervalle de temps prédéterminé, à l'aide d'une micropipette, sont filtrés avec du papier filtre. La concentration du colorant dans le filtrat est mesurée par la spectrophotométrie UV-V.

La quantité ($q_e$) de colorant adsorbée à l'équilibre est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e).V/m \qquad \text{(III.4)}$$

Avec :

$q_e$ : quantité de colorant par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_0$: concentration initiale du colorant (mg/L) ;

$C_e$: Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L) ;

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

### III.4.2.1.Cinétique d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption sont effectuées, en mélangeant des suspensions de 100 ml de mélange binaire (BM/OM) avec des masses de 0,1g d'adsorbant pour un mélange équimolaire (r=BM/OM=1) et pour un rapport massique (r = BM/OM=1/3).

Pour ces deux concentrations étudiées, nous avons utilisé les mêmes conditions que celles utilisées dans le procédé relatif aux systèmes mono-composés simples présenté antérieurement. Les agitations sont réalisées avec le même agitateur à 250 tr/min.

### III.4.2.2.Isothermes d'adsorption

Dans cette partie de notre travail, nous avons jugé utile d'étudier certains paramètres notamment le rapport équimolaire (r=BM/OM=1) et pour le rapport massique (r=BM/OM=1/3), la concentration en adsorbat et le pH initial de la solution.

Pour l'établissement des différentes isothermes d'adsorption, en systèmes binaires, nous avons utilisé le même protocole expérimental que celui utilisé dans les systèmes mono-composés simples.

**III.4. 2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption dans un système binaire**

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des **isothermes d'adsorption** déterminées à une température donnée. Parmi les diverses corrélations proposées, nous pouvons citer celles de Langmuir (Eq. 3) et celle de Freundlich (Eq. 4) présentées ici sous forme linéaires.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{\mathrm{q_m\, bC_e}} + \frac{1}{q_m} \qquad \text{(III.5)}$$

$$\mathrm{Lnq_e} = \mathrm{LnK} + \frac{1}{\mathrm{n}}\mathrm{LnC_e} \qquad \text{(III.6)}$$

Avec

$q_e$ : quantité d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

$q_m$ : capacité d'adsorption maximale (mg/g),

$C_e$ : concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L),

b : constante relative à l'énergie d'adsorption (L/mg).

k, n : constantes de Freundlich qui dépendent respectivement de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant.

# *CHAPITRE IV*

# *RESULTATS ET DISCUSSIONS*

## IV.1. Caractérisation du charbon actif

### ➢ Caractérisation par infrarouge IR

L'analyse spectroscopique par infrarouge IR de charbon actif préparé nous a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans ce support.

L'analyse des spectres IR nous permet d'identifier et de confirmer la présence des groupes caractéristiques de chaque molécule, la modification chimique de la molécule si elle existe peut apparaitre par une simple comparaison avec le spectre original en se basant sur les données théorique concernant le mode vibrationnel de quelques groupement chimique.

Les spectres IR obtenus sont présentés dans les Figures (IV.1, IV.2) ci-après.

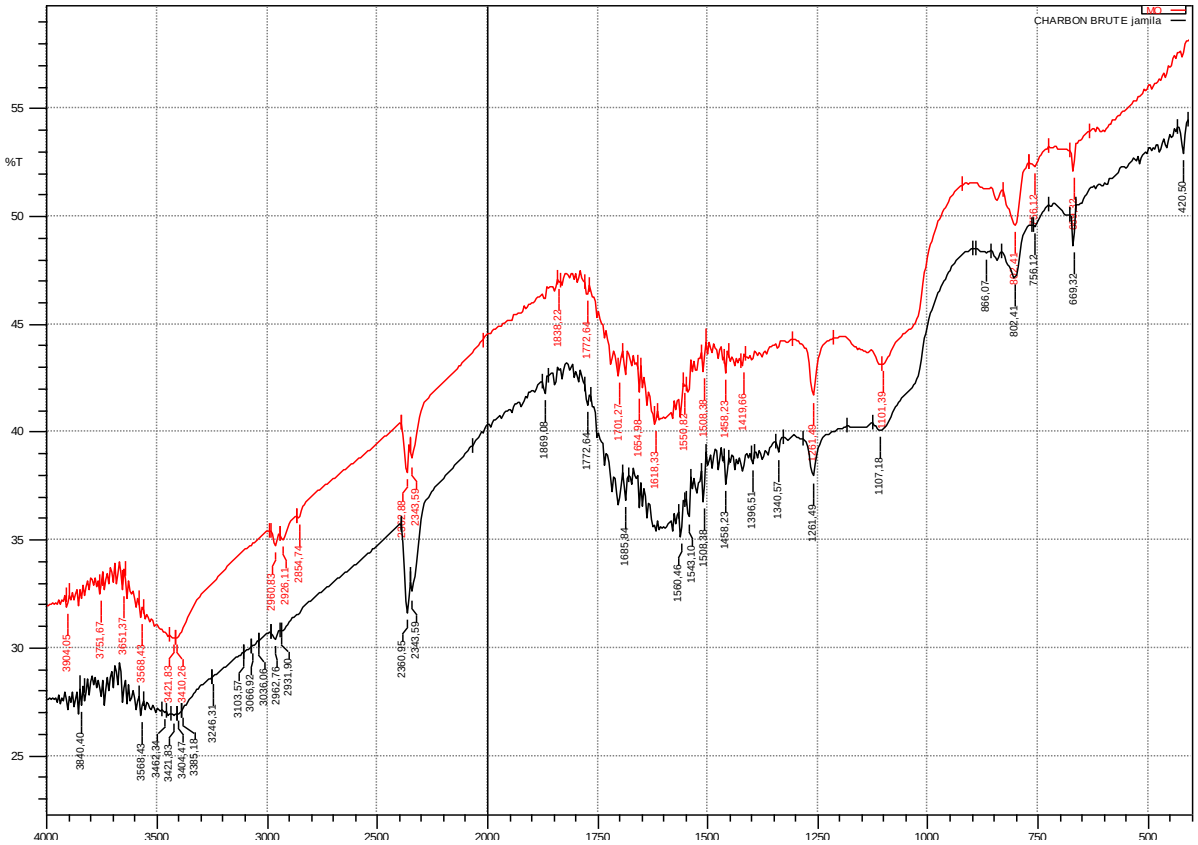



**Figure IV.1** : Spectre IR de charbon actif avant et après l'adsorption d'orange méthyle.

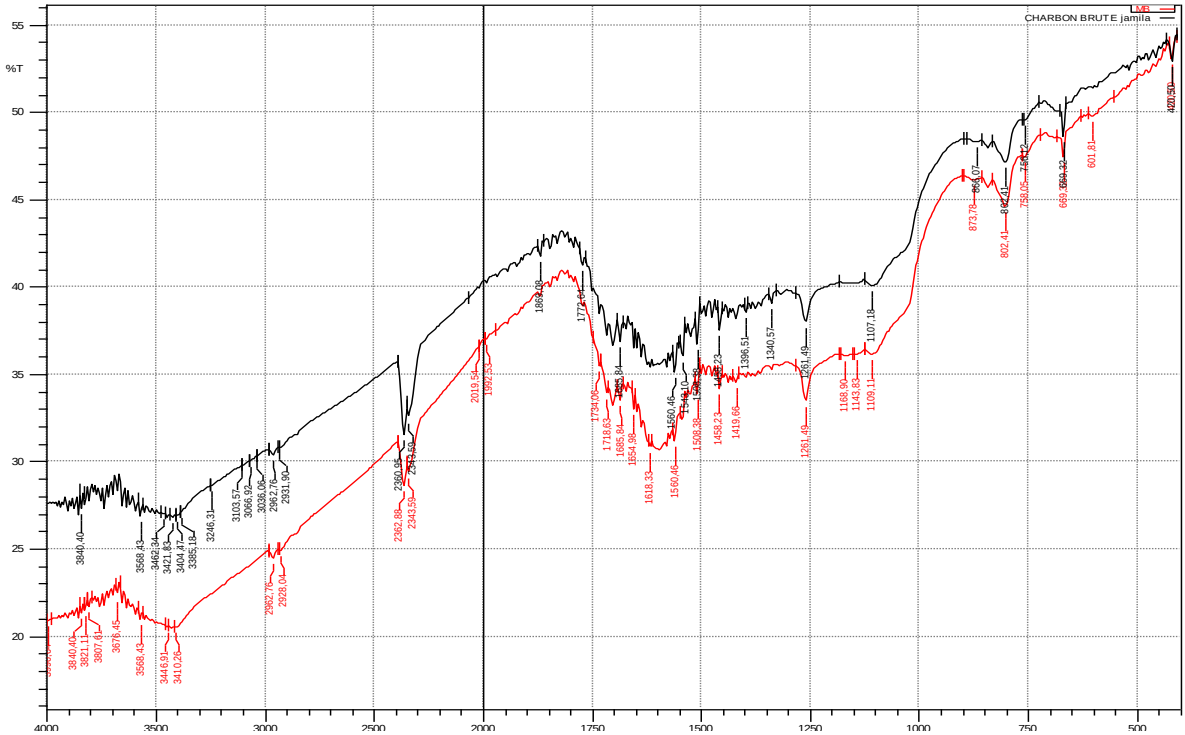



**Figure IV-2**: Spectre IR de charbon actif avant et après l'adsorption de bleu méthylène.

- Spectre IR de charbon actif après l'adsorption d'OM:
  2845, 74 $cm^{-1}$ <==> C-H
  1701, 27 $cm^{-1}$<==> C=O
  1838, 22 $cm^{-1}$<==> CH2
  1654, 98 $cm^{-1}$<==> C=O
  1618,33 $cm^{-1}$<==> C=C

- Spectre IR de charbon actif après l'adsorption du BM:
  2019, 54 $cm^{-1}$ <==> C≡C
  1992, 53 $cm^{-1}$ <==> C=C=C
  1718, 63 $cm^{-1}$ <==> C=O
  1618, 33 $cm^{-1}$ <==> C=C
  1143, 83 $cm^{-1}$ <==> C-N
  601, 81 $cm^{-1}$ <==> O-H

## IV.2.Adsorption dans les systèmes mono-composés simples

Les résultats obtenus dans cette partie permettent d'évaluer l'efficacité de ce support adsorbant charbon actif vis-à-vis de chaque colorant utilisé dans les différents systèmes mono-composés simples :

## IV.2 .1.Influence du temps de contact

L'effet de temps de contact sur l'adsorption a été étudié avec des conditions opératoires constantes (v=250 tr/min ; v=100 ml : pH =7,45 ; 0,1 g de charbon actif avec une température ambiante).

➢ **Pour le système CA/MO**

Les résultats obtenus sont représentes sur la figure IV.3.

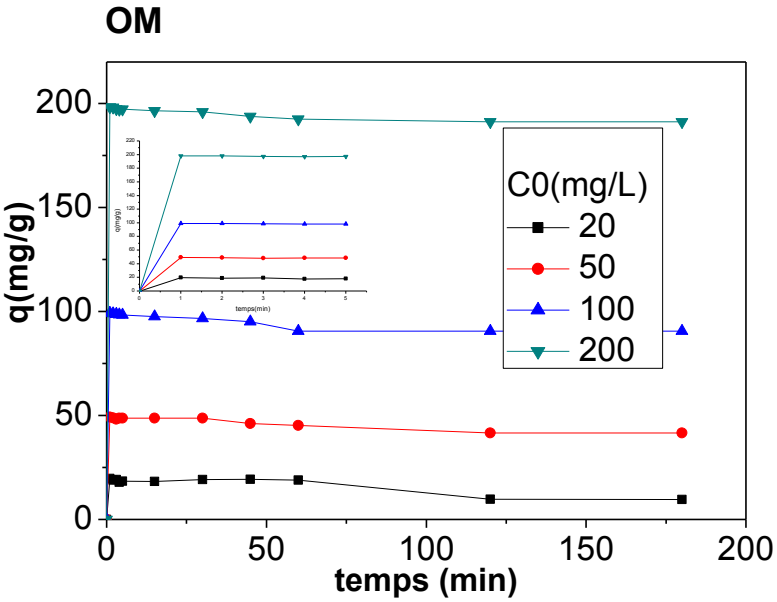



**Figure IV.3**:la variation de la concentration en fonction du temps (orange méthyle, pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr /min).

➢ **Pour le système CA/BM**

Les résultats obtenus sont représentes sur la figure IV.4.

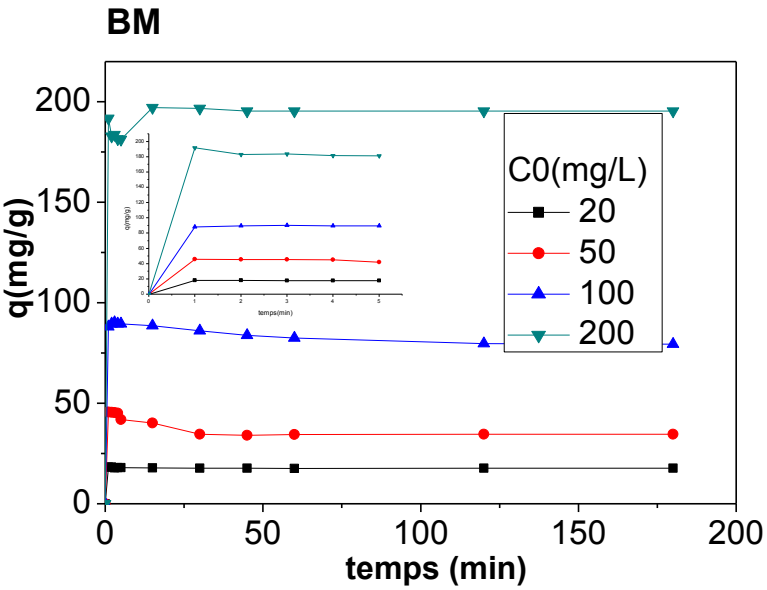



**Figure IV.4**:la variation de la concentration en fonction du temps (Bleu de méthylène, pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min).

D'après les figures (IV.3, IV.4) La quantité adsorbée des deux colorants(BM) et (OM) sur le charbon actif augmente avec le temps de contact jusqu'a l'obtention du pallier d'équilibre.

On peut noter que pour les petites concentrations (20 et 50mg/l) le temps d'équilibre est plus court, entre 0-15 min, par rapport à les grandes concentrations (100 et 200 mg/l) qui est entre 15-50 min.

## IV.2.2. Cinétique d'adsorption

Les paramètres des deux équations pour les deux colorants ont été déterminés (tableau 1 et 2) et nous ont permis de calculer la quantité adsorbée théorique et de tracer son évolution en fonction du temps puis de la comparer avec les valeurs expérimentales. Ces valeurs mettent en évidence les résultats de l'application des deux modèles cinétiques à notre système.

Il semblerait que cette adsorption (pour les colorants) soit bien représentée par le modèle cinétique de pseudo second ordre. Il est à noter que nous arrivons à la même conclusion pour toutes les concentrations étudiés en BM et OM.

**a) Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/ OM**

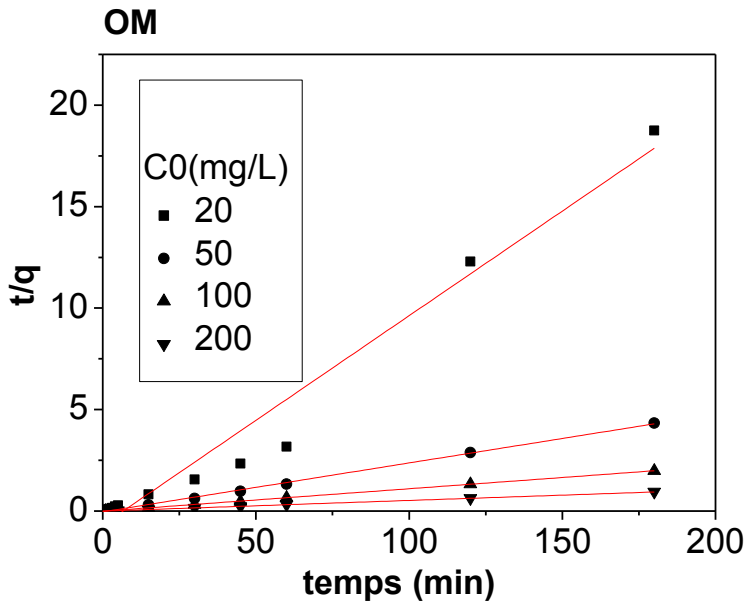



**Figure IV.5**: Modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/OM.

**b) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/OM (**figure IV.6 voir annexe).

**Tableau IV-1 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption d'OM sur le charbon actif.

| | **modèle du pseudo- seconde ordre** $\frac{t}{q}=\frac{1}{k_2 q_e^2}+\frac{1}{q_e}t$ | | | | **modèle du pseudo-premier ordre** $Log(q_e-q)=Logq_e-\frac{k_1}{2.303}t$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$C_0$ (mg/L)** | **$K_2$ ($min^{-1}$)** | **$R^2$** | **$q_e$ expérimentale (mg/g)** | **$q_e$ théorique (mg/g)** | **$K_1$ ($min^{-1}$)** | **$R^2$** | **$q_e$ expérimentale (mg/g)** | **$q_e$ théorique (mg/g)** |
| **20** | 0,0070 | 0,9665 | 19,2400 | 9,7021 | 0,0157 | 0,5583 | 19,2400 | 0,8105 |
| **50** | 0,0244 | 0,9987 | 48,7200 | 41,5282 | 0,0194 | 0,3970 | 48,7200 | 0,6896 |
| **100** | 0,0336 | 0,9998 | 98,3600 | 90,4159 | 0,0127 | 0,5935 | 98,36 | 1,1287 |
| **200** | 0,0519 | 0,9999 | 197,2400 | 191,2045 | 0,0117 | 0,6120 | 197,24 | 1,0051 |

**c) Application du modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/ BM**

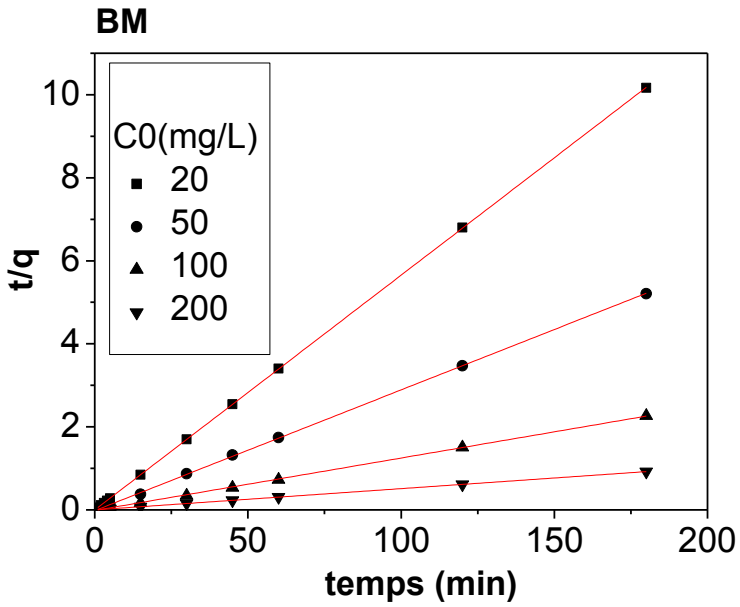



**Figure IV.7**: Modèle du pseudo- seconde ordre pour le système CA/BM.

**d) Application du modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/ BM** (figure IV.8 voir annexe)

**Tableau IV-2 :** Paramètres cinétiques de l'adsorption du BM sur le charbon actif.

| | **modèle du pseudo- seconde ordre** $\frac{t}{q}=\frac{1}{k_2 q_e^2}+\frac{1}{q_e}t$ | | | | **modèle du pseudo-premier ordre** $Log(q_e-q)=Logq_e-\frac{k_1}{2.303}t$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$C_0$ (mg/L)** | **$K_2$ ($min^{-1}$)** | **$R^2$** | **$q_e$ expérimentale (mg/g)** | **$q_e$ théorique (mg/g)** | **$K_1$ ($min^{-1}$)** | **$R^2$** | **$q_e$ expérimentale (mg/g)** | **$q_e$ théorique (mg/g)** |
| **20** | $9{,}64\ 10^{-5}$ | 0,9999 | 17,6500 | 17,6865 | -- | -- | 17,6500 | 1 |
| **50** | $2{,}48\ 10^{-4}$ | 0,9998 | 34,5400 | 34,3878 | 0,0265 | 0,3720 | 34,5400 | 1,1049 |
| **100** | $1{,}54\ 10^{-4}$ | 0,9996 | 89,5400 | 79,3021 | 0,0092 | 0,3692 | 89,5400 | 0,7281 |
| **200** | $1{,}06\ 10^{-5}$ | 0,9999 | 195,4000 | 195,6947 | 0,0105 | 0,7465 | 195,4 | 2,4079 |

## IV.3.Adsorption dans les systèmes binaires

Dans cette partie de notre étude, nous sommes intéressées à étudier l'adsorption des mélanges binaires des deux colorants cationiques (OM et BM). La démarche adoptée est la même que celle utilisée dans le cas des systèmes mono-composés simples.

## IV.3.1.Cinétique d'adsorption

Les études cinétiques d'adsorption de chaque adsorbat du couple (OM/BM) ont été réalisées à température ambiante pour déterminer le temps de pseudo-équilibre.

Les Figures (IV.9, 10, 11 et 12) présentes les cinétiques d'adsorption de chaque colorant dans les mélanges équimolaires (OM/BM=1) et le rapport (r=1/3=OM/BM) à des concentrations initiales de 20 et 100 mg/L. Ces courbes expriment la quantité adsorbée q (mg/g) en fonction du temps t (min).

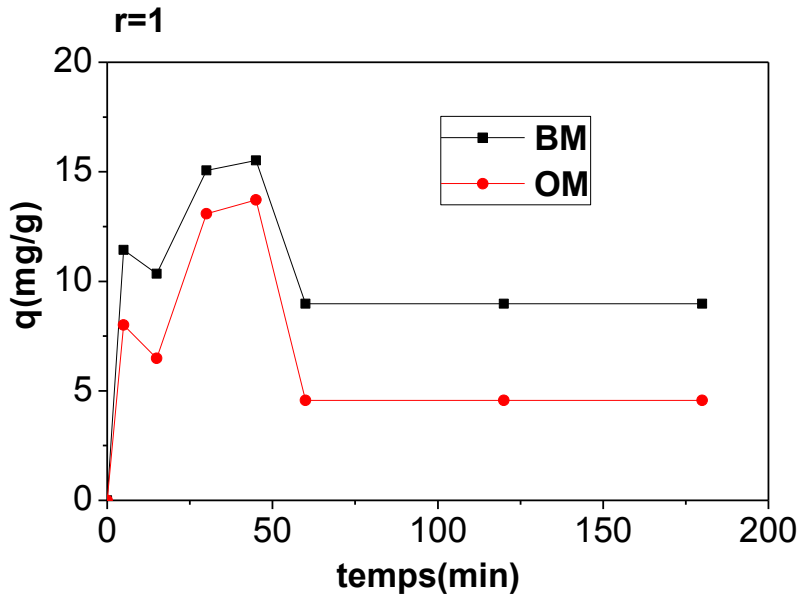



**Figure IV.9:** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=20mg/L ; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min).

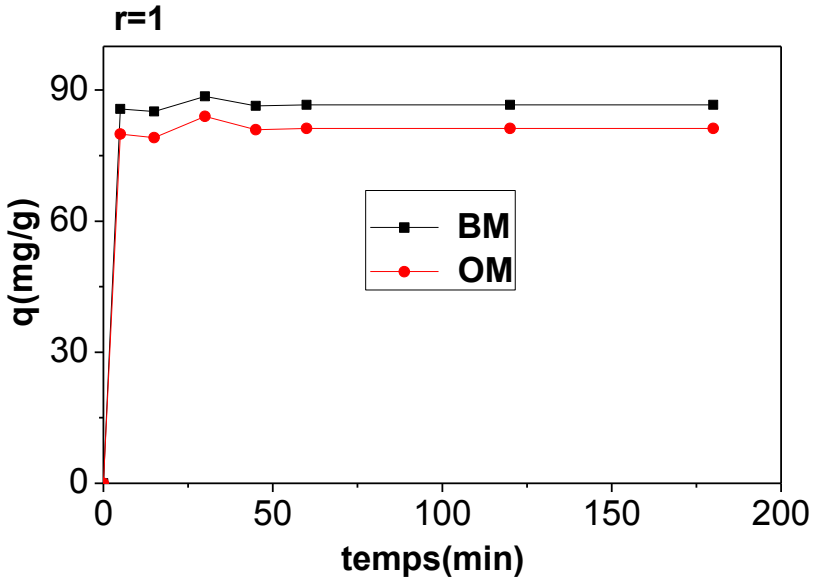



**Figure IV.10:**Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=100mg/L ; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250tr/min).

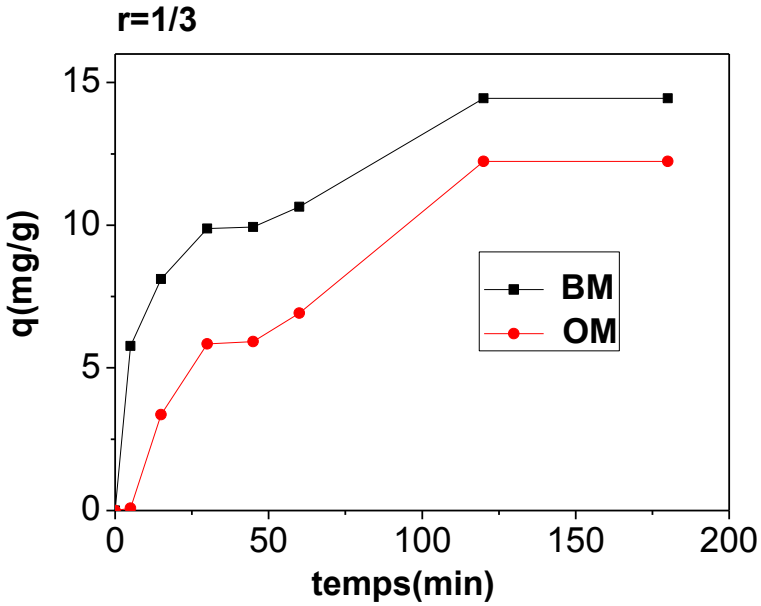



**Figure IV.11:** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=20mg/L; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250 tr/min).

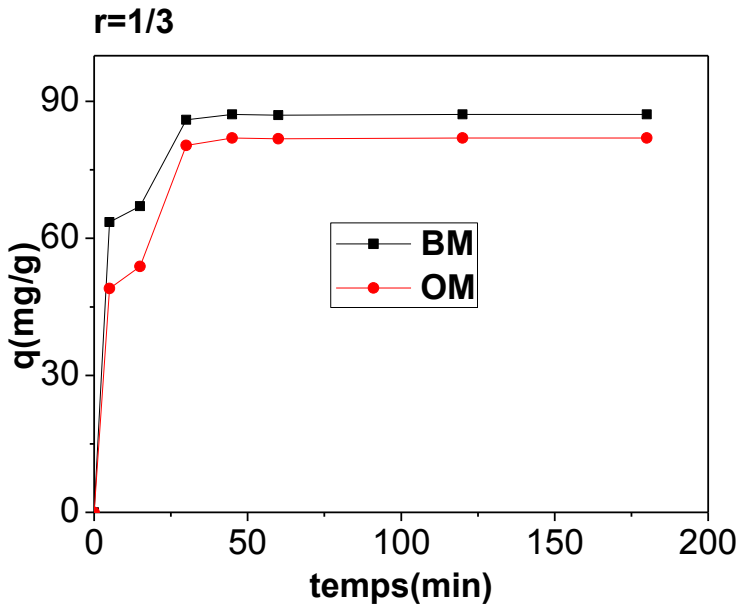



**Figure IV.12:** Cinétiques d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le charbon actif (Co=100mg/L; pH=7,45 ; T=20C° ; V=250tr/min).

Les cinétiques d'adsorption du BM et d'OM, obtenues en compétition, pour un mélange équimolaire et le rapport r=1/3 mettent en évidence des différences de comportement amplifiées par rapport à celles liées aux systèmes mono-composés simples.

Ces courbes montrent, de façon plus claire, que l'équilibre est atteint plus rapidement avec le colorant OM qu'avec le BM avec un temps de pseudo-équilibre de 60 min.

Aux conditions utilisées, elles montrent que, les molécules d'OM s'adsorbent très préférentiellement et d'une manière sélective par rapport à celles du BM. Nous expliquons ceci par le fait que les deux molécules dans le mélange équimolaire et r=1/3 se caractérisent par des structures en termes de tailles, de polarité et de solubilités différentes.

Les cinétiques d'adsorption du BM et d'OM, elles montrent que, la concentration Co=100 mg/L très claire par rapport à Co=20mg/L.

## IV.3.2.Influence du pH

On effectue la même procédure en système batch, en ajustant le pH initial des solutions des colorants en utilisant les solutions de NaOH (0,1N) et Hcl (0,1N), pour les différentes valeurs de pH étudiées (3 ; 5 ; 7 ; 9). Les résultats obtenus sont représentes dans les figures (IV-13, IV-14, IV-15, IV-16).

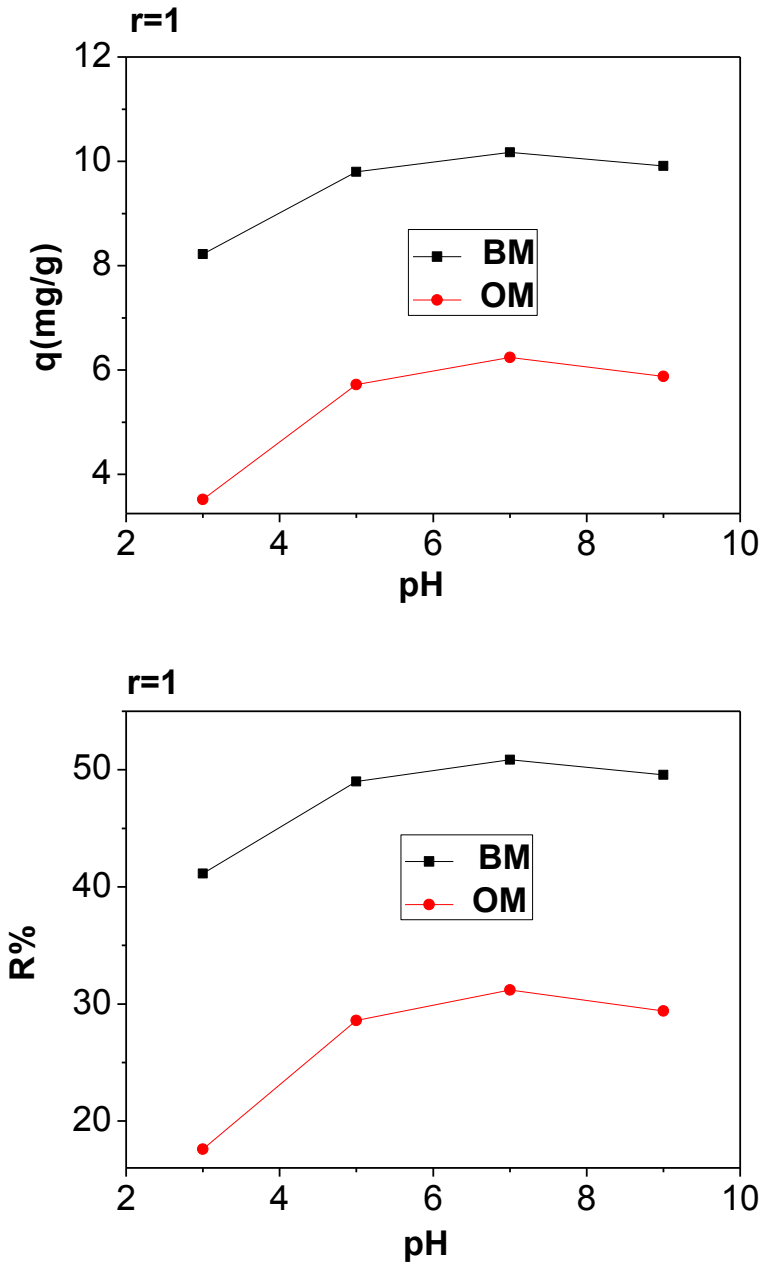



**Figure IV.13:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20mg/L, T=20C°, V=250 tr/min).

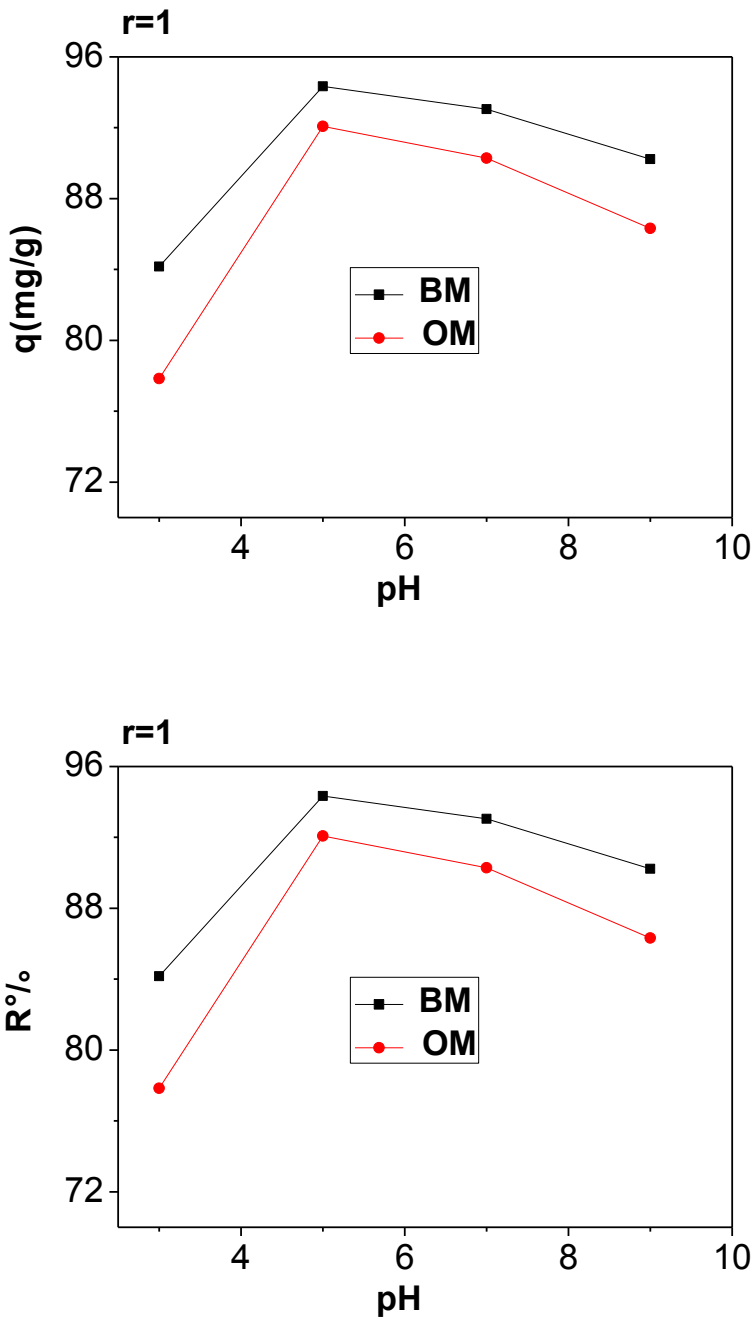



**Figure IV.14:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min).

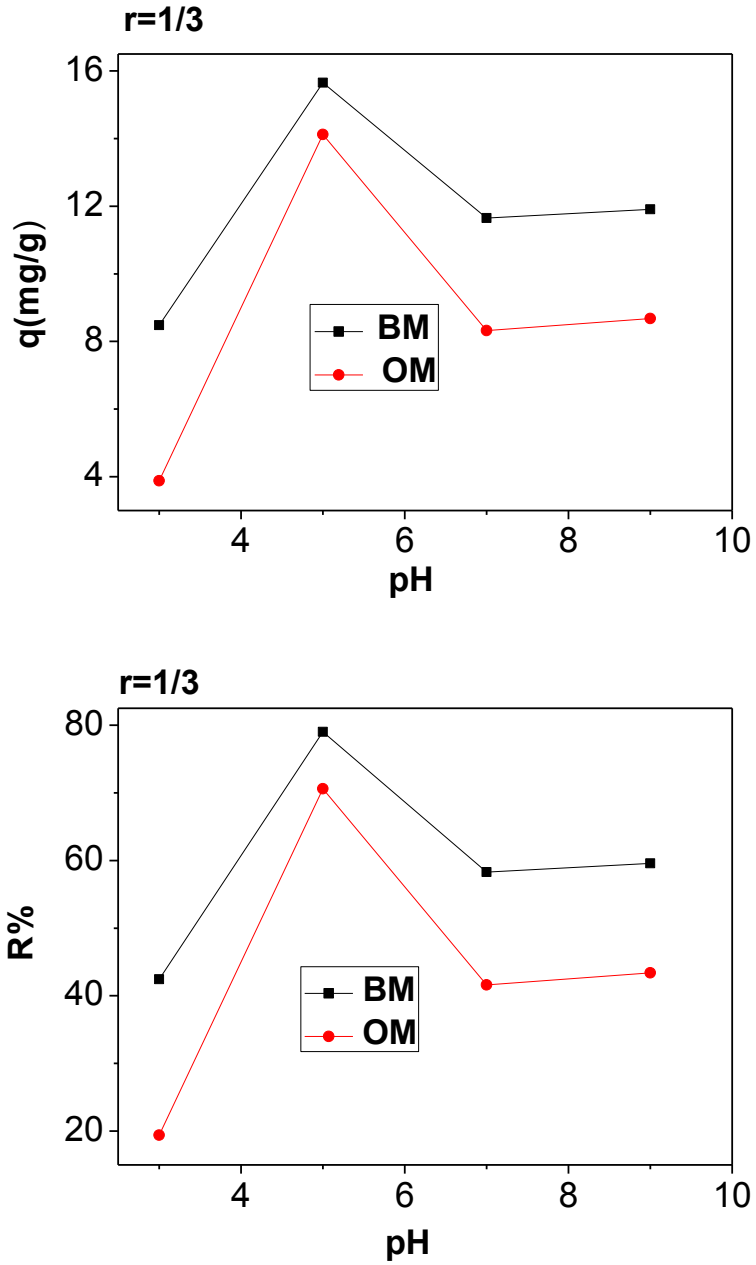



**Figure IV.15:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20mg/L, T=20C°, V=250tr/min).

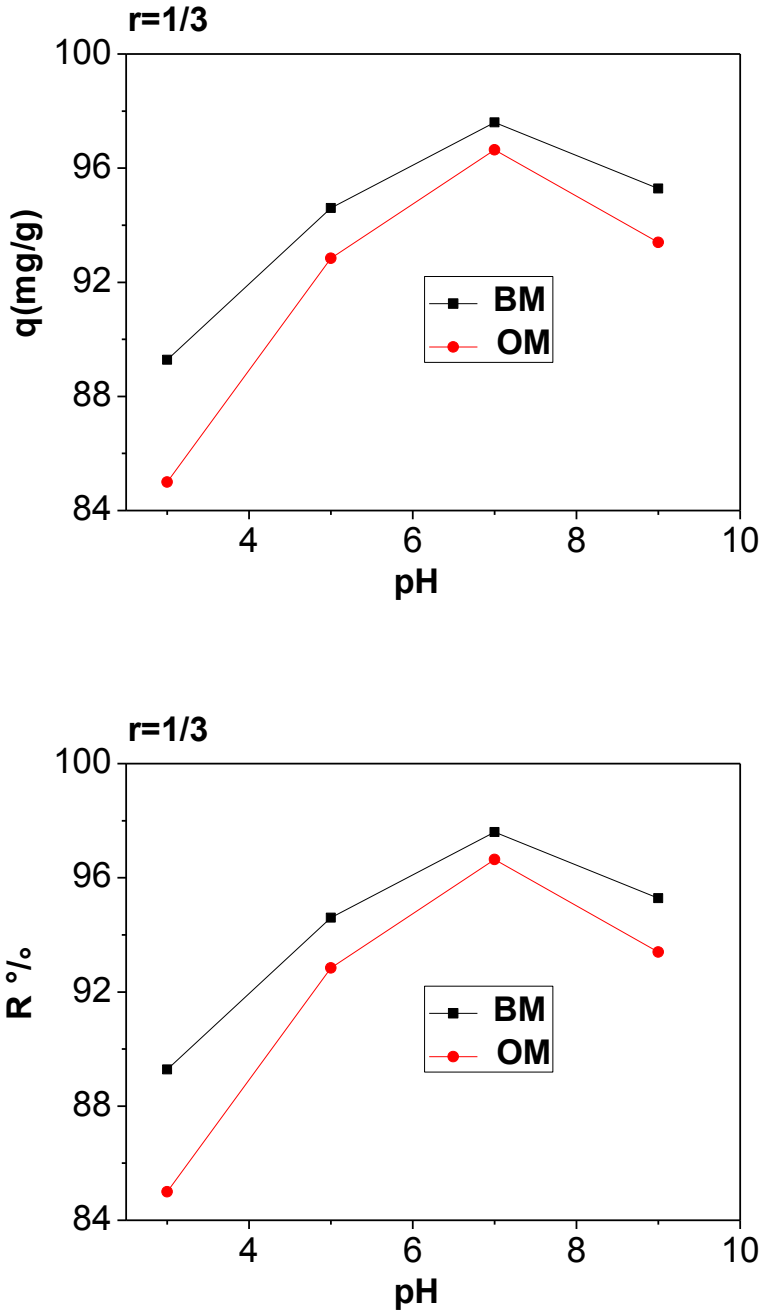



**Figure IV.16:** Influence du pH en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, T=20C°, V=250 tr/min).

D'après les figures (IV.13 ; 14 ; 15; 16), l'effet du pH sur l'adsorption des deux colorants dispersés sur l'adsorbant étudié est significatif. On constate d'après les courbes que la capacité d'adsorption pour les deux colorants est au maximum à pH= 7 et 5.Cela peut être expliqué du fait qu'a des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H+ ce qui diminue l'interaction des ions du colorants (polluants cationiques) avec les sites de l'adsorbant,

par contre au pH élevé, la concentration en H+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

### IV.3.3. Influence du Température

En plus du pH, la température peut aussi influencer sur l'adsorption des colorants, les valeurs de T(C°) étudiées (20, 35, 45, 60, 80) à pH (4,7). A cet effet, nous regroupons nos résultats dans les figures (IV-17; 18; 19 ; 20 ; 21 ; 22 ; 23 et 24)

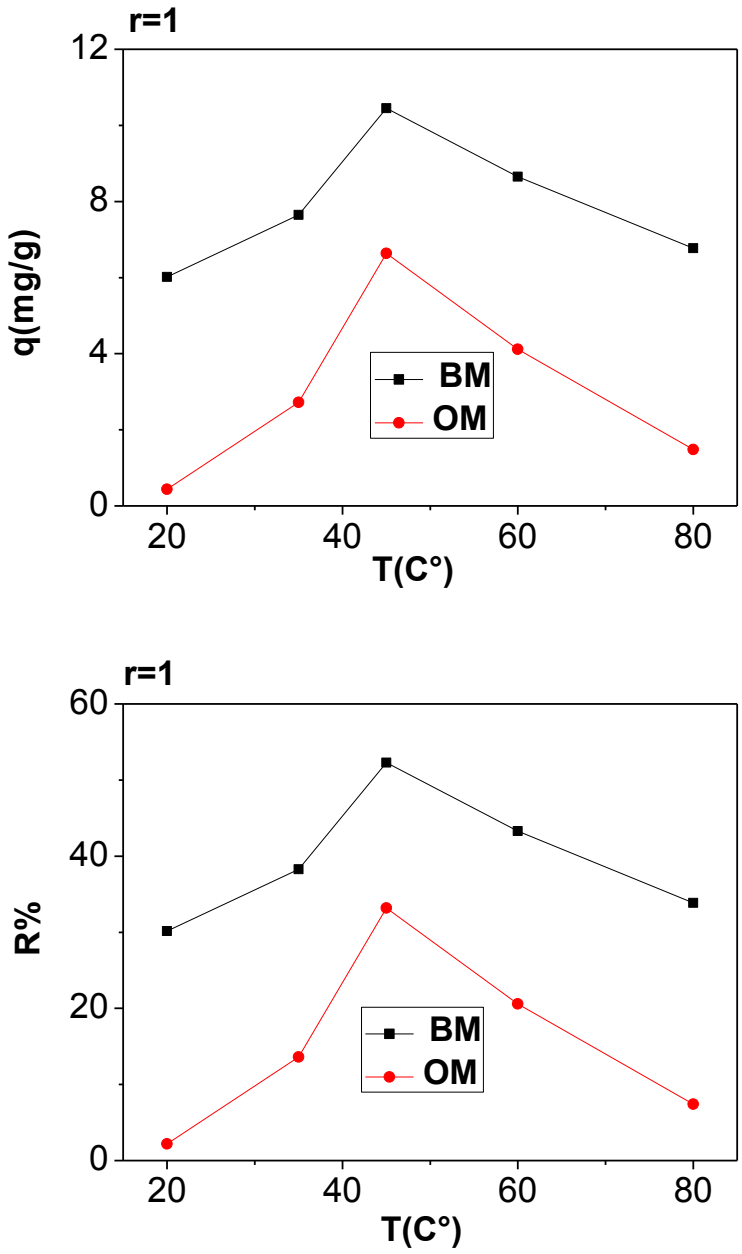



**Figure IV.17:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=4, V=250 tr/min).

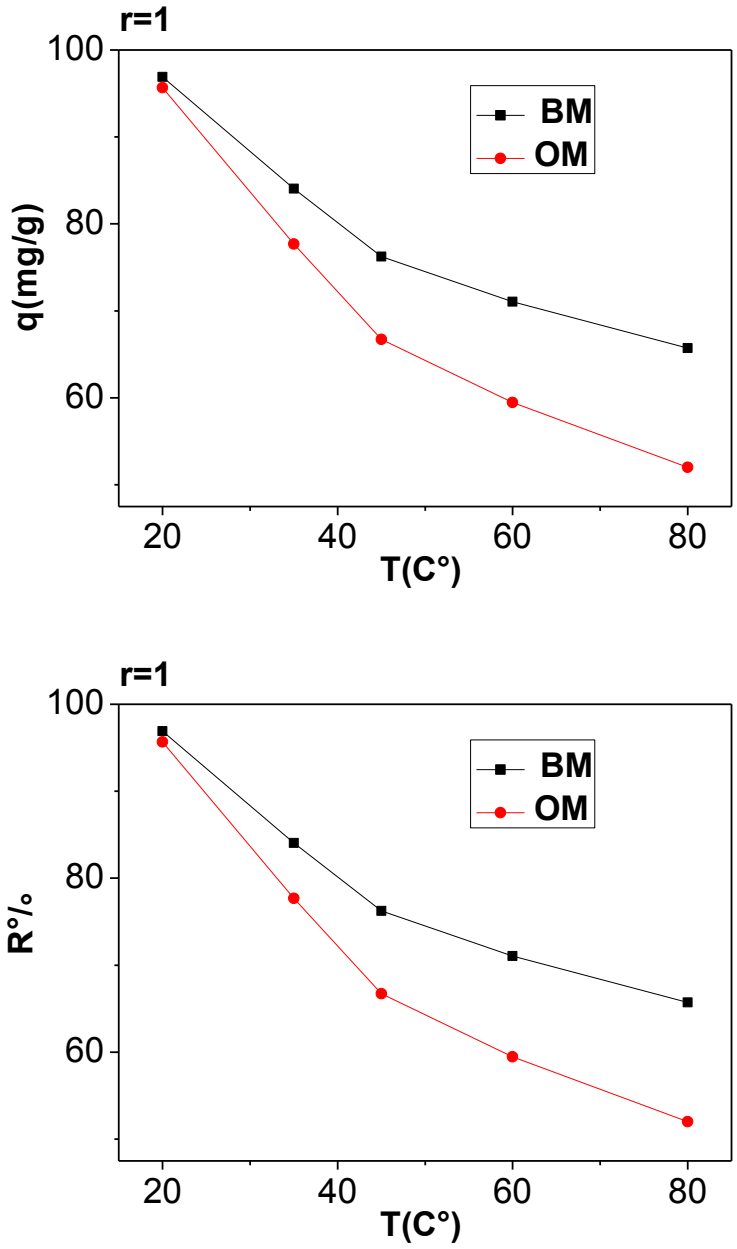



**Figure IV.18:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=4, V=250 tr/min).

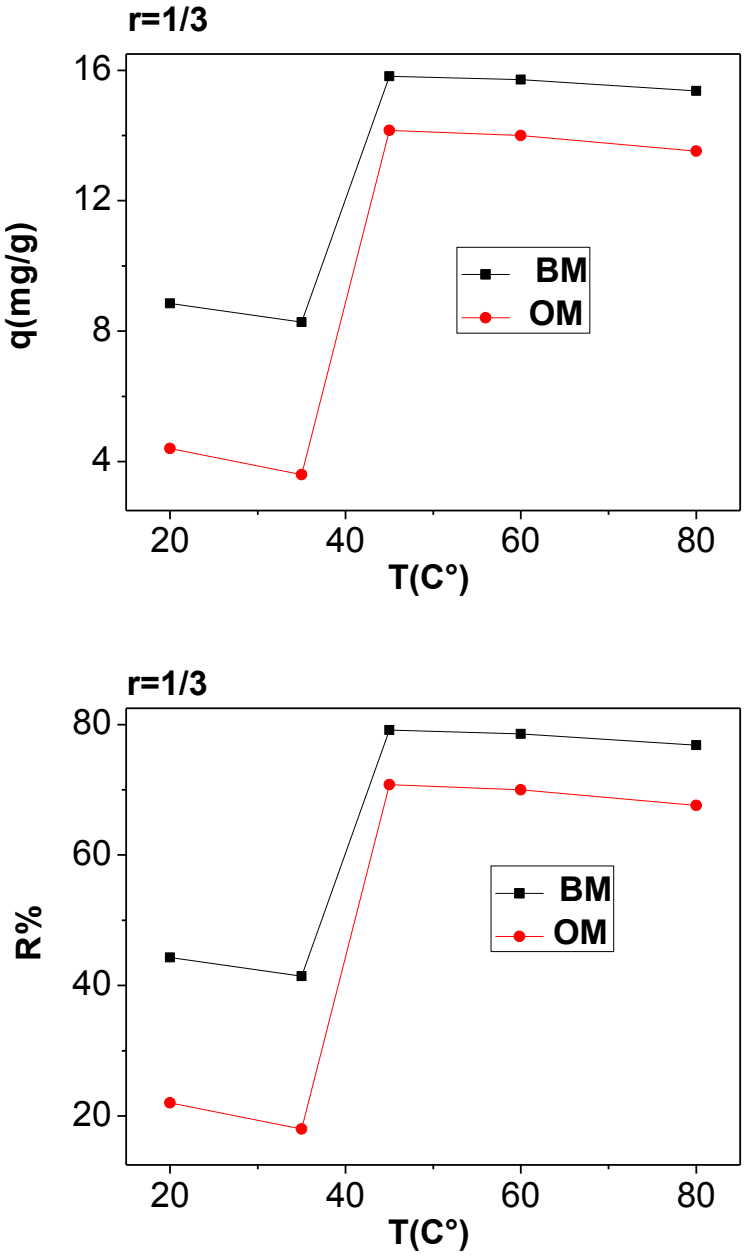



**Figure IV.19:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=4, V=250 tr/min).

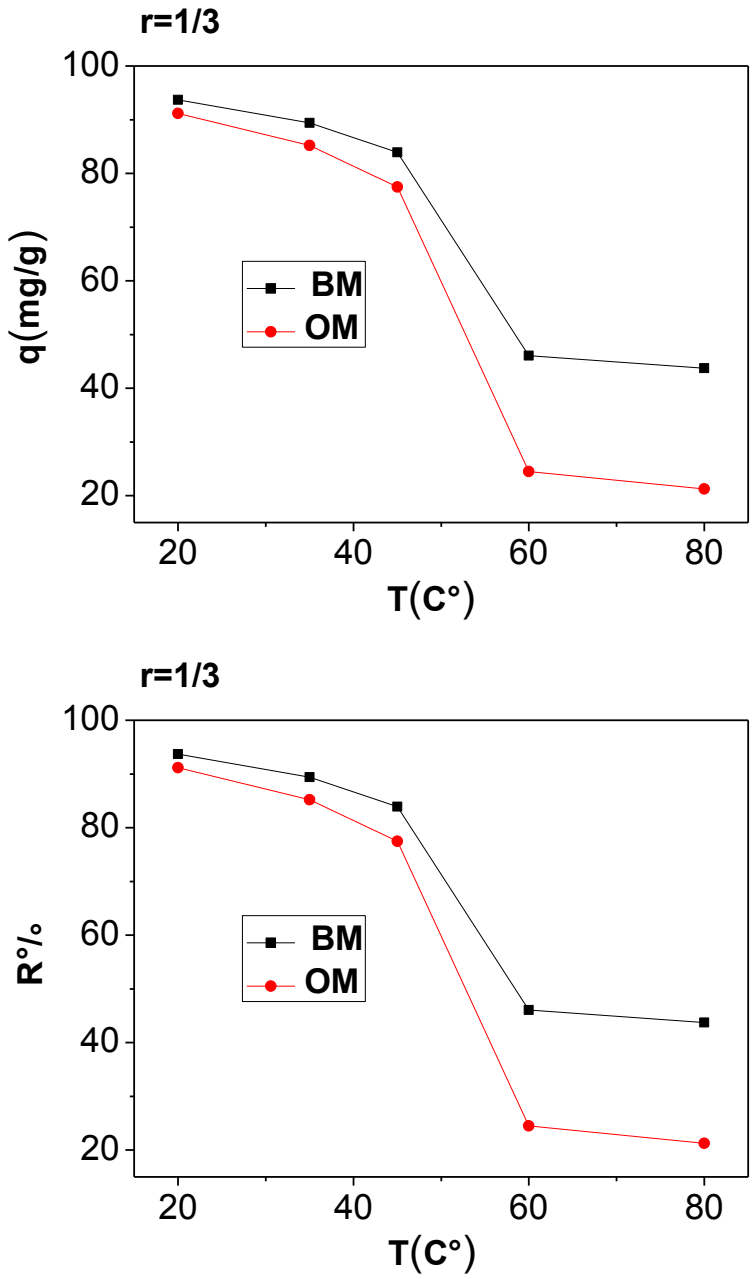



**Figure IV.20:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=4, V=250 tr/min).

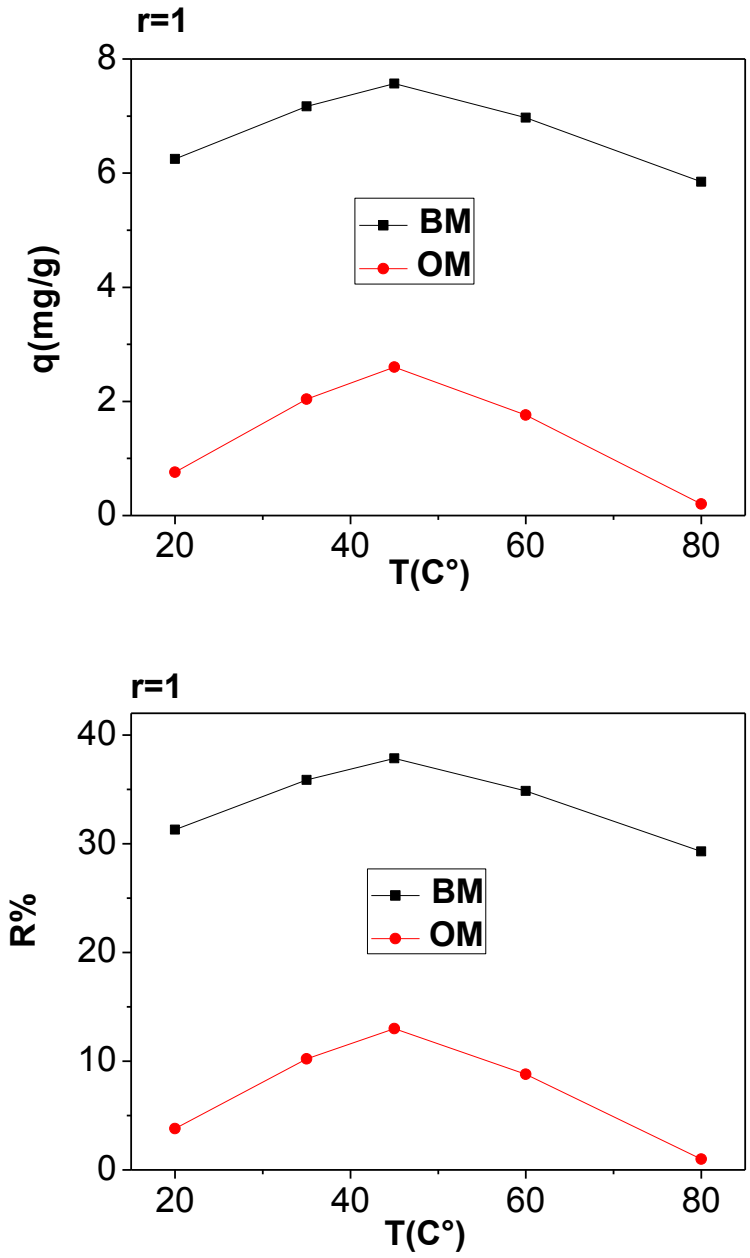



**Figure IV.21:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=7, V=250tr/min).

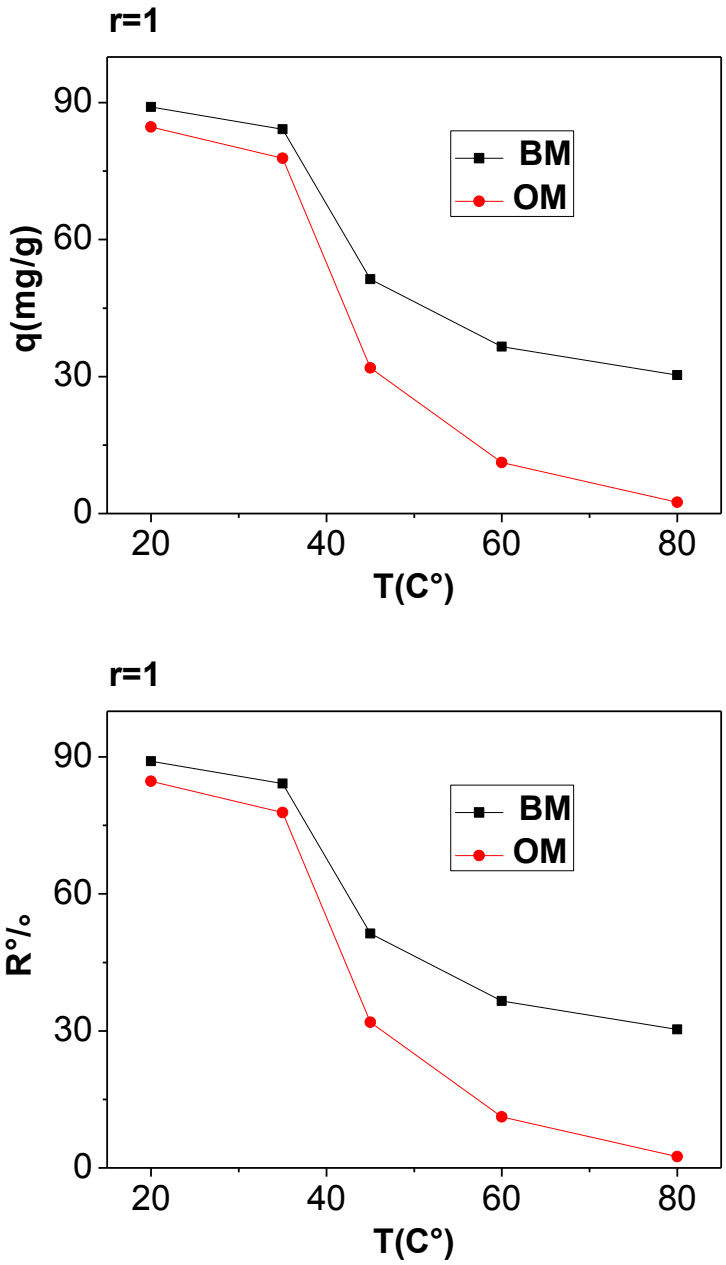



**Figure IV.22:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=7, V=250 tr/min).

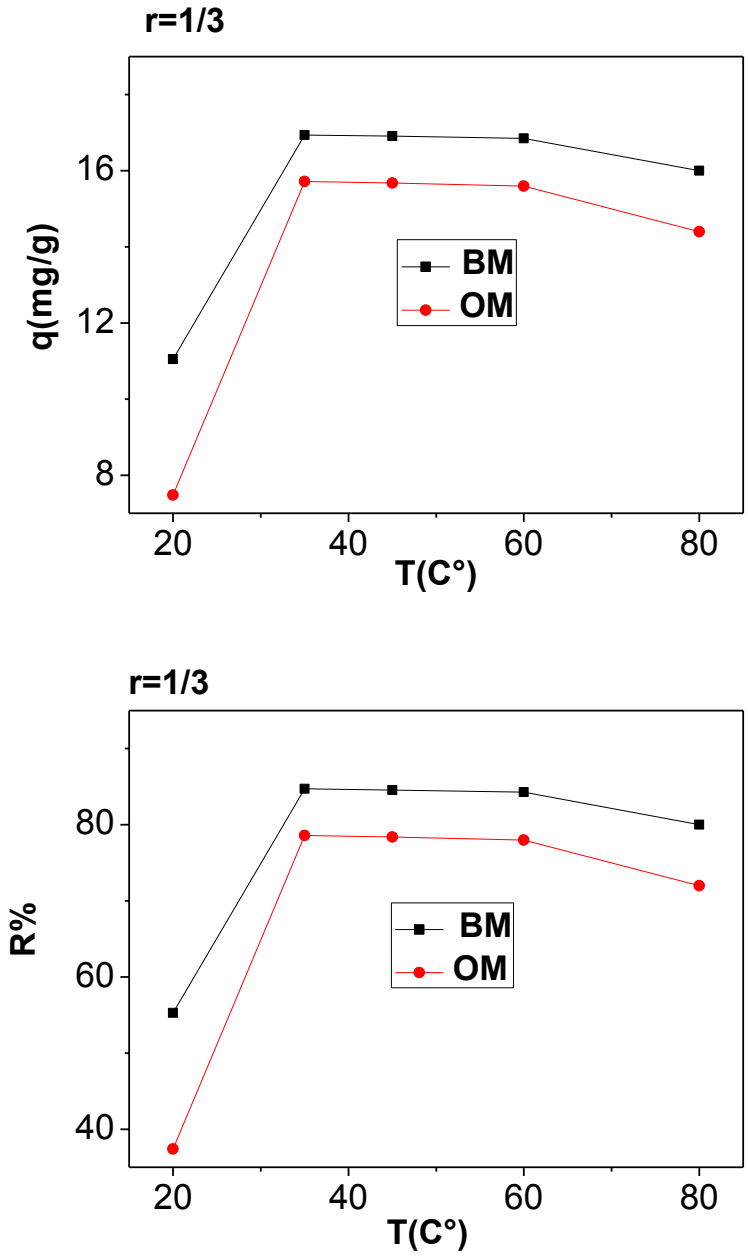



**Figure IV.23:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=20 mg/L, pH=7, V=250 tr/min).

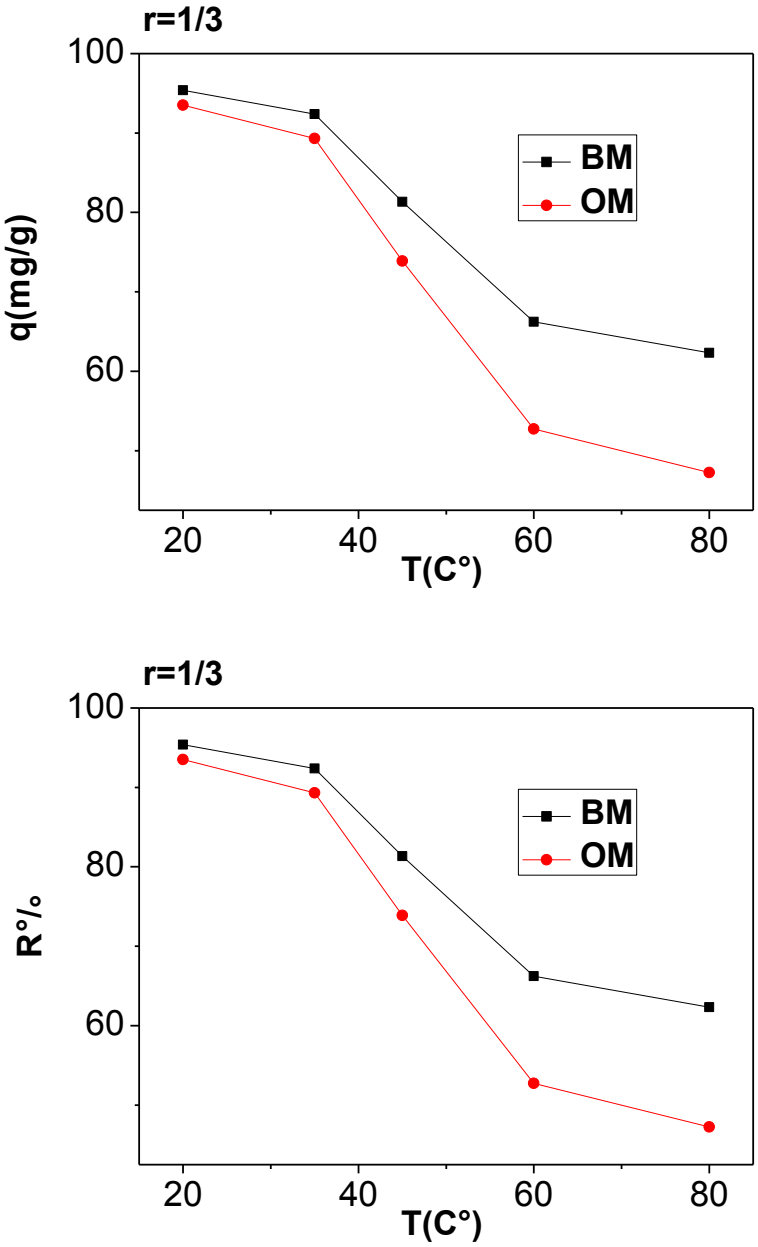



**Figure IV.24:** Influence du T(C°) en mélange du couple (OM/BM) sur la capacité d'adsorption du CA (Co=100 mg/L, pH=7, V=250 tr/min).

L'augmentation de température jusqu'à T=45 C° avec C0=20mg/L induit une augmentation de la capacité d'adsorption, puis une diminution de la capacité d'adsorption au-delà de 80C° à C0=100mg/L. L'élévation de température à partir de 45C° pour incidence de déstabiliser les forces physiques mises en jeu.

Lorsque la température augmente à T=45C°, la capacité d'adsorption des adsorbants augmente et diminue à T=80C° donc la capacité d'adsorption diminue, Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le paramètre de température affecte négativement et

positivement ce processus d'adsorption et cela est prouvé théoriquement, De plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption. Comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

Donc il est intéressant de noter que l'élévation de température joue un rôle négatif dans la cinétique de rétention de ces polluants. On peut conclure, qu'il y'a une valeur de température optimale pour favoriser l'adsorption des deux colorants 45°C et 80 C°.

## IV.3.4. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption.

Dans le cas de la présence d'un deuxième colorant, en systèmes binaires, les deux solutés entrent en compétition envers les mêmes sites d'adsorption même si l'adsorption préférentielle du premier soluté reste favorisée au détriment de l'autre.

Dans cette partie, nous avons effectué des tests d'adsorption du couple r = (OM/BM) en mélange binaire sur le charbon actif en examinant les paramètres suivants :

- rapport adsorbat/co-adsorba t= OM/BM = r = 1/3 et 1
- concentration initiale $C_0$ = 20 et 100 mg/L

Les Figures (VI.25 et 28) suivantes représentent les isothermes de l'OM en systèmes binaires (OM/BM) selon les conditions citées précédemment.

**$C_0$=100 mg/L**

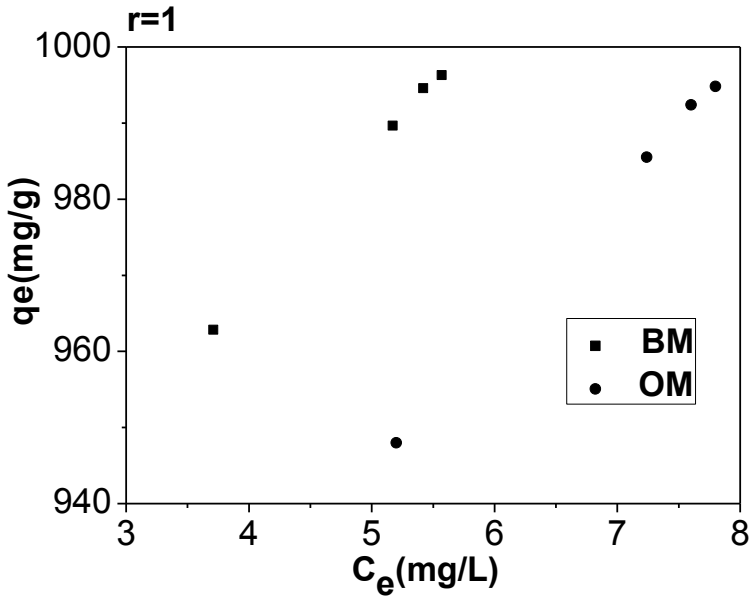



**Figure IV.25 :** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif.

**$C_0$=20 mg/L**

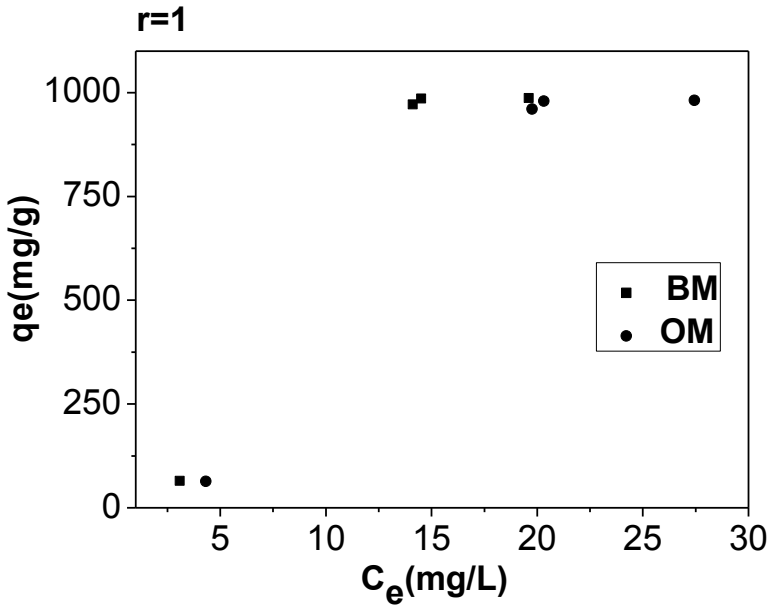



**Figure IV.26:** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif.

**$C_0$=100 mg/L**

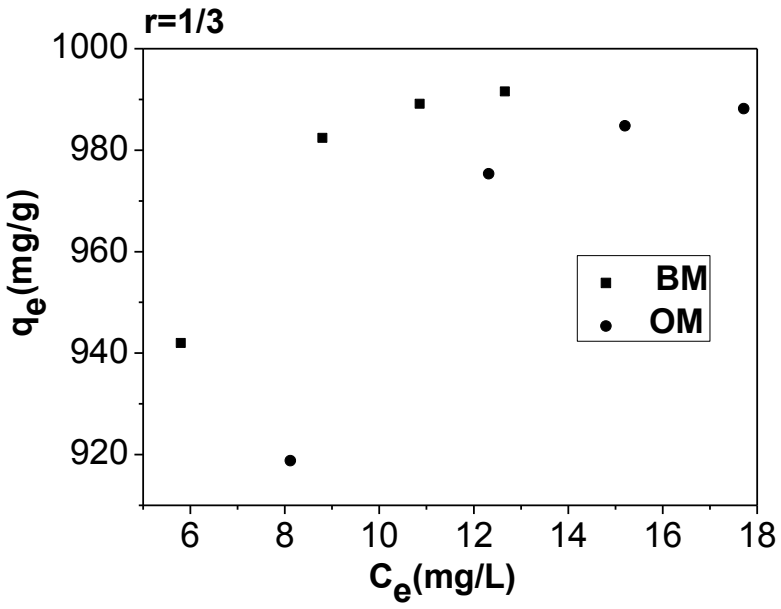



**Figure IV.27 :** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif.

**$C_0$=20 mg/L**

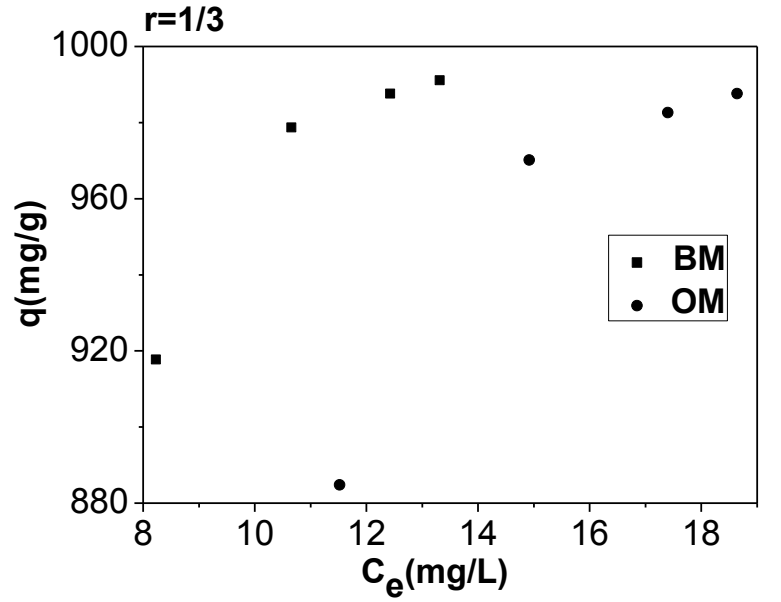



**Figure IV.28:** Isothermes d'adsorption en mélange du couple (OM/BM) sur le support charbon actif.

**a) Application du modèle de Langmuir pour le système OM/BM**

**C0=100mg/L**

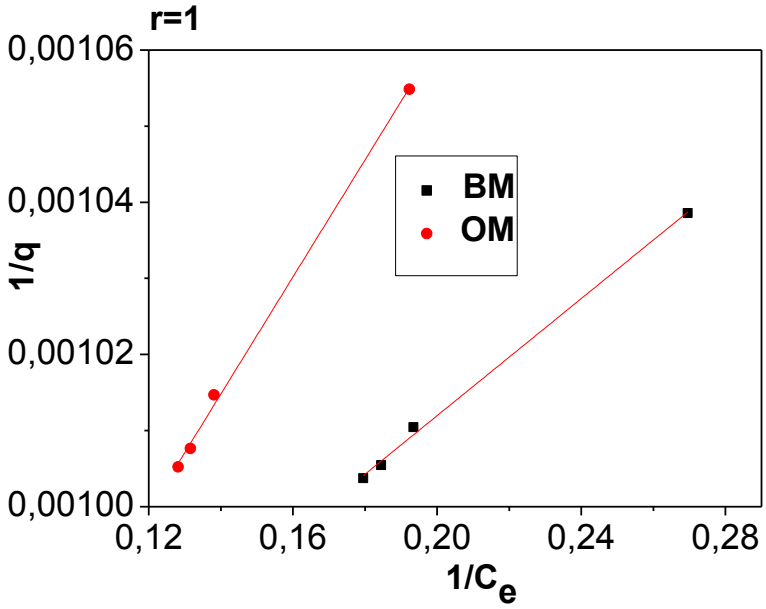



**Figure IV.29:**Isotherme de Langmuir pour OM/BM.

**C0=20mg/L**

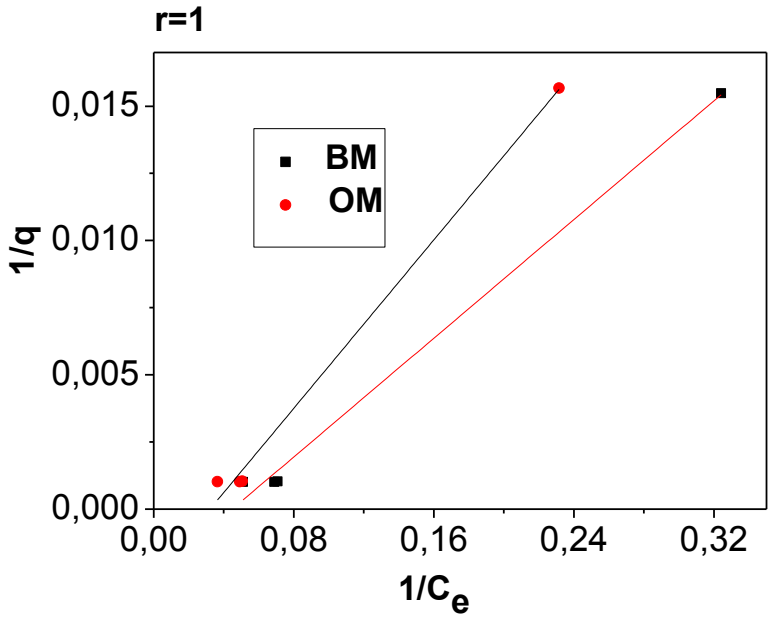



**Figure IV.30 :** Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM.

**C0=100mg/L**

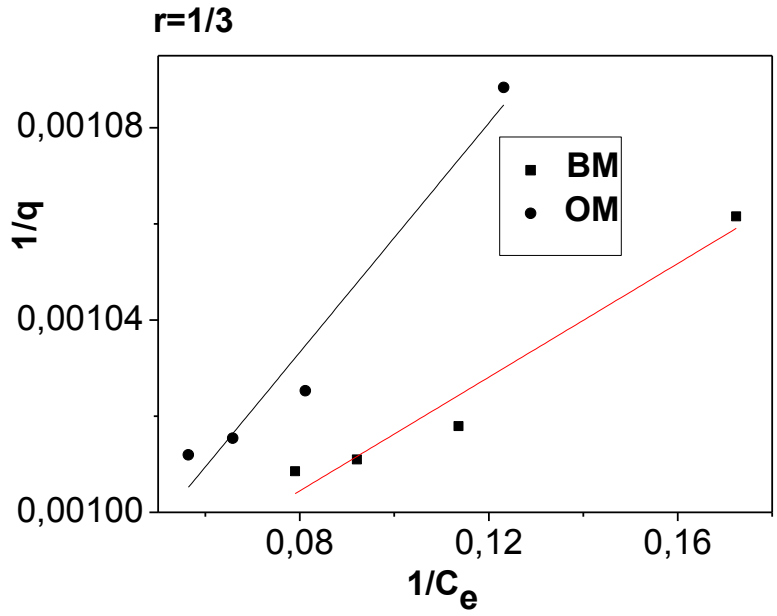



**Figure IV.31:**Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM.

**C0=20mg/L**

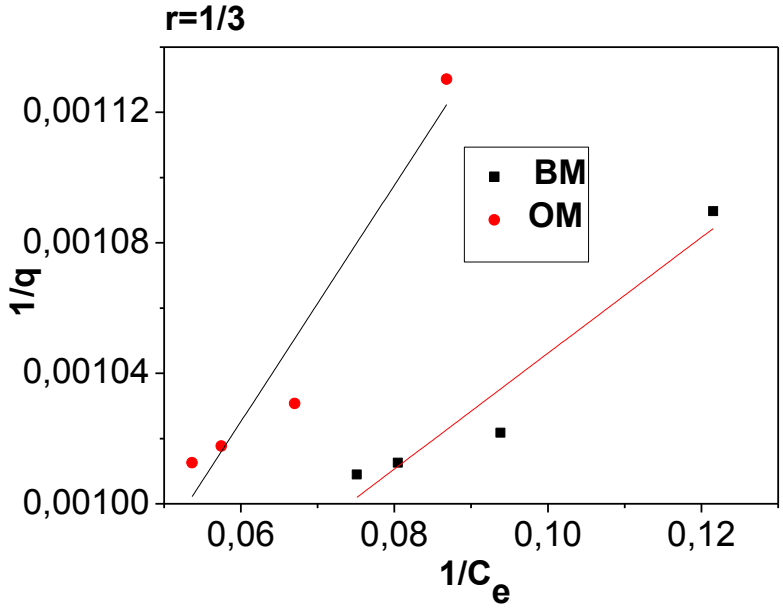



**Figure IV.32:**Isotherme de Langmuir pour le système OM/BM.

**b) Application du modèle de Freundlich pour le système OM/BM**

**C0=100mg/L**

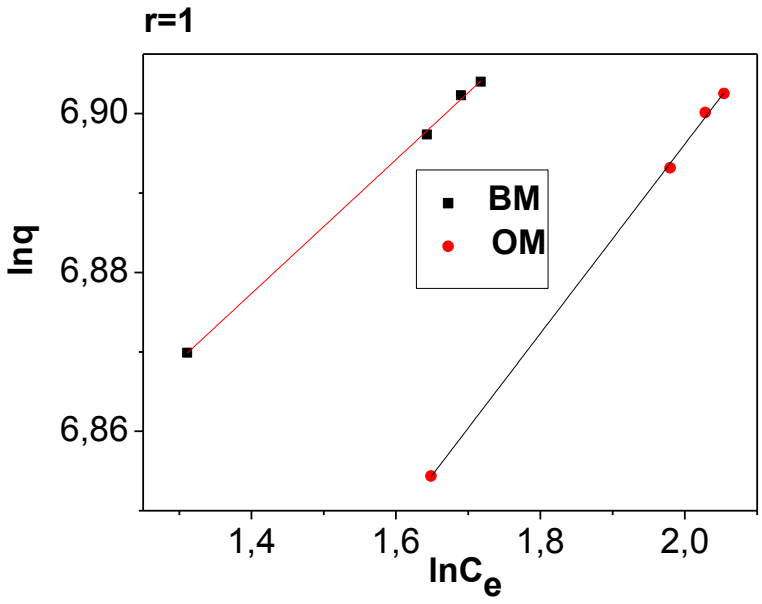



**Figure IV.33:**Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.

**C0=20mg/L**

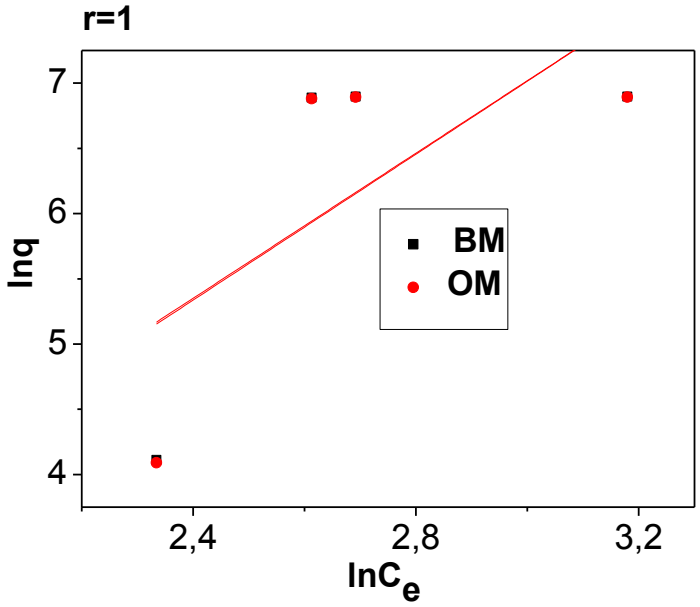



**Figure IV.34:**Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.

**C0=100mg/L**

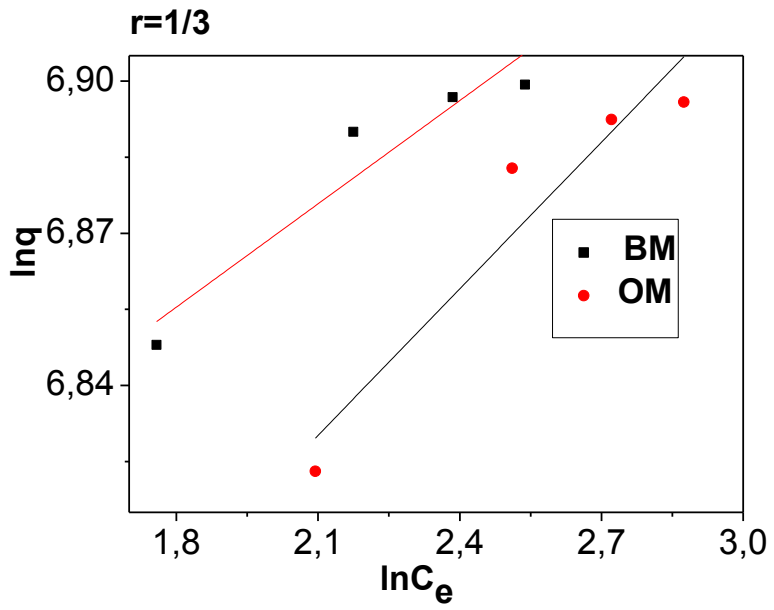



**Figure IV.35:**Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.

**C0=20mg/L**

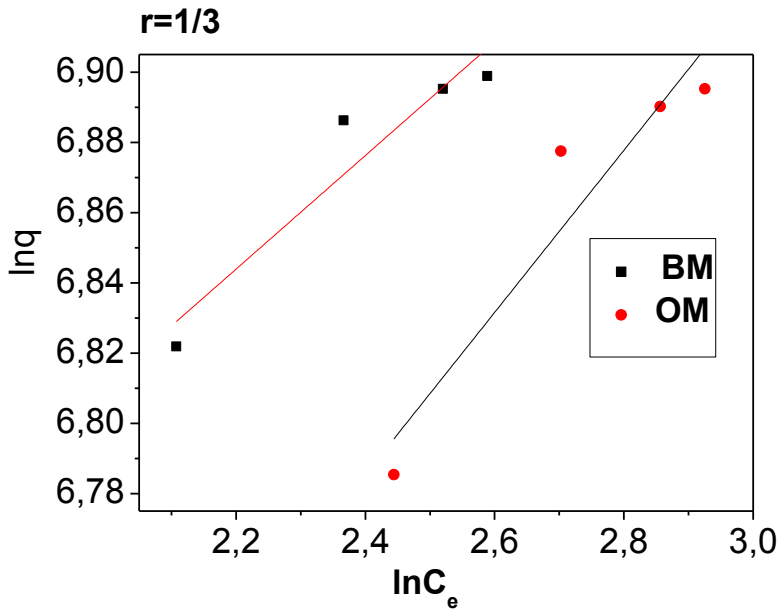



**Figure IV.36:**Isotherme de Freundlich pour le système OM/BM.

Les résultats obtenus (Figures IV. 29 jusqu'au 36), montrent que les deux isothermes sont applicables pour le mélange en couple OM/BM.

Pour l'ensemble des paramètres étudiés (rapport adsorbat/co-adsorbat = 1/3 et 1 ; avec $C_0$ = 20 et 100 mg/L), ces isothermes montrent clairement que la présence du BM en systèmes binaires, semble gêner quelque peu l'adsorption des molécules d'OM.

**Tableau IV.3 :** Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des colorants OM/BM en mélange binaire sur le charbon actif.

| | | $C_0$=20mg/L | | | | $C_0$=100 mg/L | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | OM | | BM | | OM | | BM | |
| | | r=1 | r=1/3 | r=1 | r=1/3 | r=1 | r=1/3 | r=1 | r=1/3 |
| **Modèle de Freundlich** $Lnq_e = LnK + \frac{1}{n}LnC_e$ | **K ($min^{-1}$)** | -- | 508,3143 | -- | 657,2296 | 778,7810 | 755,8780 | 862,0385 | 755,8780 |
| | **1/n** | 2,7963 | 0,2304 | 2,7801 | 0,1617 | 0,1192 | 0,0963 | 0,0843 | 0,0678 |
| | **$R^2$** | 0,2425 | 0,8639 | 0,2416 | 0,8657 | 0,9993 | 0,8718 | 0,9990 | 0,8731 |
| **Modèle de Langmuir** $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m}$ | **b** | -- | 0,2231 | -- | 0,4879 | 1,1796 | 0,7881 | 2,4308 | 1,6197 |
| | **$q_m$ (mg/g)** | -- | 1238,0252 | -- | 1151,3071 | 1102,3693 | 1066,1629 | 1069,4821 | 1044,7105 |
| | **$R^2$** | 0,9931 | 0,9075 | 0,9931 | 0,9104 | 0,9976 | 0,9422 | 0,9971 | 0,9439 |

Au vu de ce tableau, il apparaît clairement que les valeurs du coefficient de corrélation $R^2$ sont différentes. Visiblement, le modèle de Langmuir qui semble s'approcher des résultats expérimentaux.

Le nombre important de ce modèle nous a amené à sélectionner les plus représentatifs et qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélation ($R^2$). Le modèle de Langmuir permet aussi de déterminer les paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

En se basant sur ces critères, c'est le modèle de Langmuir qui semble le plus indiqué pour représenter favorablement l'ensemble de nos résultats relatifs à l'adsorption des colorants en mélange binaire (OM/BM) sur le charbon actif, avec des coefficients de corrélations jugés satisfaisants (généralement > 0,94).

Pour les capacités d'adsorption Q, les résultats obtenus confirment la tendance observée dans l'étude cinétique précédemment en suivant le même ordre d'affinité adsorbant-adsorbat. Ces résultats montrent, de façon claire, que les molécules des colorants OM/BM s'adsorbent de manière homogène sur le charbon actif très hydrophobe.

Au fur et à mesure que l'adsorption s'intensifie, les molécules de l'adsorbat s'accrochent plus facilement sur les sites de charbon actif.

# *Conclusion générale*

La rétention des deux colorants textiles (orange méthyle (OM) et bleu méthylène (BM)), en système mono-composé simple puis en mélange binaire, sur le charbon actif à base du luffa a été étudiée.

L'étude de l'adsorption nous a permis d'observer que la capacité d'adsorption est influencée par différents paramètres physico-chimiques tels que : la température, le pH et le temps de contact.

L'étude de l'influence de certains paramètres (pH, température), en systèmes binaire a montré que les meilleurs rendements sont obtenus à pH 4 avec des taux de rétention élevés, de l'ordre de 96,91 mg/g notamment à la concentration initiale la plus élevée de 100 mg/L.

Les résultats obtenus nous ont permis de tirer les points suivants :

• La Luffa cylindrica est un bon adsorbant des produits organiques de type colorants.

• L'étude de la cinétique a montré la rapidité du processus d'adsorption des colorants pour les différents systèmes étudiés.

• Le temps de contact très courts de l'ordre à 3 heures.

En systèmes binaires, le temps de pseudo équilibre semble être amélioré ave un temps de contact de l'ordre de 180 min.

Les résultats expérimentaux de l'adsorption dans le mélange binaire (OM/BM) révèle que :

- En mélange binaire et pour l'ensemble des conditions utilisées (rapport r, Co), l'adsorption de BM a été améliorée par la présence d'OM dans le système à une concentration de 100 mg/L.
- L'exploitation des modèles mathématiques capables de simuler la capacité d'adsorption, en faisant appel à deux modèles classiques de l'adsorption, a montré que le modèle de Langmuir représente au mieux le contact BM et OM sur le charbon de Luffa.
- Le modèle de réaction de surface du pseudo-second ordre s'applique bien pour les différents systèmes étudiés.

**[1]**.Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.

**[2]**.Farida Harrelekas, Couplage des Procédés Membranaires aux Techniques Physicochimiques ou Biologiques pour le traitement des Rejets Liquides de l'Industrie de Textiles.Thèse de doctorat de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine 2008.

**[3]**. J., Majault, Textiles chimiques, fibres modernes. Editions Eyrolles, 161.

**[4]**.M., Flandrin-Bletty, Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions CEPADUES, Toulouse, 1991, 185.

**[5]**.A.D., Laurent, V., Whathelet, M., Bouhy, D., Jacquemin, E., Perpète, Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques. Techniques de l'Ingénieur, AF 6810, 2010, 3-4.

**[6].**Zhen Wang L., Zhenlu C., Jianyan L.,15th World Conference on Non –Destructive Testing ;15-21 October, Rome (2000).

**[7].**Kebiche Ounissa, adsorbalité et ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinture de l'unité couvertex de Ain. Djasser .Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine 1996.

**[8]**.M., Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Paris, Edition 1989.

**[9]**.G.,Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, edition Industries textile (1982).

**[10].**J.,Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).

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

**[12].** R., Perrin., J.P., Scharef. Chimie industrielle .Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.

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

**[14].**C., Bauer P., Jacques A., Kalt J., Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001), 87 92.

**[15].**M., Capon, V., Courilleu, C., Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes,Culture et technique, (1999).

**[16]**.L., Amalric, C., Guillard, E., Blanc-Brude, P., Pichat, Water Research, Volume 30, Issue 5, May 1996, pp 1137–1142.

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

**[18]**.Barka N., 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, pp 40-65, (2008).

**[19]**.A., Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris. (1970).

**[20]**.E.R., Nestmann, G.R., Douglas, T.I., Matula, C.E., Grant, D.J., Kowbel, Cancer Res. 39 (1979). 4412-4417.

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

**[22].** Boulal Abdessalam et Bouachema Mustapha, Étude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation.Mémoire de Master de l'Université d'Oran Mohamed Boudiaf 2014.

**[23]**. C.F.I., Jabs, H.P., Drutz, Am. J., Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.

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

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

**[26]**. N., Rosenberg, X., Rousselin. Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. (1988)

**[27]**. M., Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, (1976)

**[28]**. L., Mansouri. Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Bordjbaji mokhtar Annaba,p 23-27,(2010).

**[29]**.Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86 (2011).

**[30]**.M., Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4éme trimestre, 1ére édition, 1976.

**[31]**.F.P.Vandesee, Anaerobic azo dye reduction. Thèse de Doctorat. Wageningen University,Pays-Bas (2002).

**[32].** Haddad Djamel, Mokhetari Said ; Elimination de polluants sur une argile anionique modifiée. Mémoire d'ingéniorat université USTO 2010.

**[33]**. United States Géologique Survey (USGS); Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: http://toxics.usgs.gov. (2006).

**[34]**.S.E., Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).

**[35]**. N.J., Willmott, J.T., Guthrie, G., Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.

**[36]**. P., Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press. 1995

**[37]**. R., Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

**[38]**. M.A., Brown, S.C., Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-414.

**[39]**. Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

**[40]**. C., Mills, R.J., Bull, K.P., Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, p. 3. (1998)

**[41]** . Tahiri. S., Traitement et valorisation des déchets solides industriels, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences Ain Choch, Casablanca.

**[42].** Barton. S. S., The adsorption of methylene Blue by active carbon, Carbon, 25, pp 243-350, 1987.

**[43].** Aerdizzone. S., Gabrielli. G., Lazzari. P., Adsorption of methylene blue at solid/liquid andWater/air interfaces, Colloids Surface, 76, pp 149-157, 1993.

**[44].** Kaewprasit. C., Hequet. E., Abidi. N., Gourlot.J.P., Quality mesurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area mesurements. Part I.Methodology, the Journal of Cotton Sciences, 2, pp 164-173, 1998.

**[45].**H. E., Marr III, J. M., Stewart: The Crystal structure of methylene blue. Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications, Issue 3, 1971, pp131.

**[46].**P.A., Bolotin, S.F., Baranovsky and M.P., Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part a 64, 2006, pp 693–697.

**[47].** J.J., Le frère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext, 2000, pp 450.

**[48].** H., Zollinger. Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments.VCH Publications, New York, N.Y1991.

**[49].** K., Gobi, M.D., Mashitah, V.M., Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal, Vol171, Issue3, 2011, pp1246- 1252.

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

**[51]**.L.,W.Low, T. T., Teng, M., Rafatullah, N., Morad, B., Azahari: Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. Separation Science and Technology, Vol 48, 2013, pp 1688-1698.

**[52]**.M.S.U., Rahman, J.I., Han: biosorption of methylene blue from aqueus solution by typha angustata phytomass Int. J.Environ.Sci.Technol, 2012.

**[53]**.N., Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturelet par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences,Agadir (2008).

**[54]**.MacKay G., Otterburn MS., Sweeney AG., Water Res, Volume 14, Issue 1, 1980, pp 15–20.

**[55]**.https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/65/Absorptionet_adsorptin.svgLicence: CC BY-SA 3.0 Contributeurs : File:Absorbimento e adsorbimento.svg

**[56]**. R., Calvet, M., Terce, J.C., Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.

**[57]**.M.A., Ferro-Garcia, J., Rivera-Utrilla, I., Bantista-Teledd, A.C., Moreno-Castilla, Langmuir14 (1998) 1880-1886.

**[58]**.N., Senesi, Y., Chen, z., Gerstl, Y., Chen, U., Mingelgrin, B., Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90.

**[59]**.D.,Guignard, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.

**[60]**.E.G. Dégréement, Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physico-chimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France, 1996.

**[61].**yahyaoui Nouara, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des calciums, Hydroxyapatite et charbon actif , mémoire de magister, Option : chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri. 2012

**[62]**.Boucif, A., Etude de la co-adsorption de deux pesticides (diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de Magistère, Ecole National Polytechnique (2009).

**[63]**.Manole Creangã, Carmen., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, École doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés, (2007)

**[64]**.Z.,Bouberka, S., kacha, M., Kameche, S., Elmaleh, Z., Derriche., Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays, Journal of Hazardous Materials, V.119, Issues 1-3, (17 March 2005), pp 117-124.

**[65]**.Haddad Djamel ; Mokhetari Said ,Elimination de polluants sur une argile anionique modifiée. Mémoire d'ingéniorat université USTO 2010.

**[66]**.Chebli Derradji; Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique . Mémoire Doctorat En Sciences 2012.

**[67]**.Barka, N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences Agadir, 2008.

**[68]**.Elarfaoui Benaomar, Achouak., Etude des processus d'adsorption et de désorption de produits phytosanitaires dans des sols calcaires, thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, (2010).

**[69]**.Shaobin Wang, Eko Ariyanto., Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite, Journal of Colloid and Interface Science, 314 (2007), 25–31.

**[70]**.Hamsas, Sabrina., Contrebutions à l'étude de la décoloration des eaux sur grognons d'olives valorises. Etudes dynamiques, Mémoire de Magister., Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, (2008).

**[71]**.Emna Errais**,** Reactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption des colorantes, université de Strasbourg, 2011.

**[72]**.Lamri Naidja, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magister, université Mentouri, Constantine, 2010.

**[73]**.M.D.G. de Luna, E.D. Edgar, D.A.F. Genuino, C.M. Futalan, M-W Wan. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. Journal of the Taiwan Institute of Chimical Engineers 44 (2013) 646-653.

**[74]**.L. Yu, Y-M luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229.

**[75]**.L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730.

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

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

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

**[79]**.F.A.,DiGiano, A.S., Natter. Disperse dye-carrier interactions on activated carbon. J. Water Pollut. Control Fed. 49 (1977) 235–244.

**[80]**.G.M., Walker, L.R., Weatherley. Kinetics of acid dye adsorption on GAC. Water Res. 33(1999) 1895–1899.

**[81]**.Y., Al-Degs, M.A.M,. Khraisheh, S.J., Allen, M.N.A., Ahmad. Sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons.Sep.Sci. Technol. 36 (2001) 91–102.

**[82]**.R.W., Kuennen, R.M., Taylor, K., Van Dyke, K., Groenevelt. Removing lead from drinking water with a point-of-use GAC fixed-bed adsorber. J. Am. Water Works Assoc. 84 (1992)91–101.

**[83]**.P.J.M., Carrott, M.M.L., Ribeiro Carrott, J.M.V., Nabais. Influence of surface ionizationon the adsorption of aqueous mercury chlorocomplexes by activated carbons. Carbon 36(1998) 11–17.

**[84]**.C., Gabaldon, P., Marzal, A., Seco, J.A., Gonzalez. Cadmium and copper removal by agranular activated carbon in laboratory column systems. Sep. Sci. Technol. 35 (2000) 1039–1053.

**[85]**.J.S., Zogorski, S.D. ,Faust, J.H., Haas. The kinetics of adsorption of phenols by granular activated carbon. J. Colloid Interface Sci. 55 (1976) 329–341.

**[86]**.J.T., Paprowicz. Activated carbons for phenols removal from wastewaters. Environ. Technol. 11(1990) 71–82.

**[87]**.P.A.M., Mourao, P.J.M., Carrott, M.M.L., Ribeiro Carrott. Application of different equations to adsorption isotherms of phenolic compounds on activated carbons prepared fromcork. Carbon 44 (2006) 2422–2429.

**[88]**.M.E., Flentje, D.G., Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. J. Am. Water Works Assoc. 56 (1964) 191.

**[89]**.S., Lalezary, M., Pirbazari, M.J., McGuire. Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and odor-producing organics. J. Am.Water Works Assoc. 78 (1986) 76–82.

**[90].**Yahiaoui Nouara, Memoire de Magister : Etude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et charbon actif .Universite Mouloud Mammeri Tizi ouzou.2012.

**[91]**. A., zerrouati**.** Etude hydrodynamique et physico-chimique liquide courgette fibreuse. Application aux traitements des eaux, thèse de magistère (2001).

# Annexe

# Annexe

**Tableau IV.1:** Les valeurs d'étalonnages du l'orange méthyle.

| C (mg/L) | 1 | 2,5 | 5 | 10 | 15 | 25 | 50 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **A** | 0,012 | 0,047 | 0,122 | 0,242 | 0,357 | 0,671 | 1 ,248 | 2,547 |

**Courbes d'étalonnage**

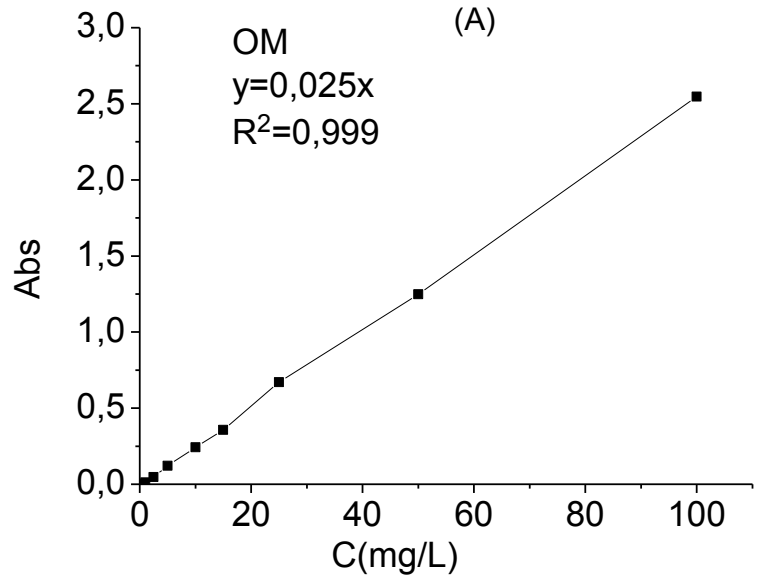
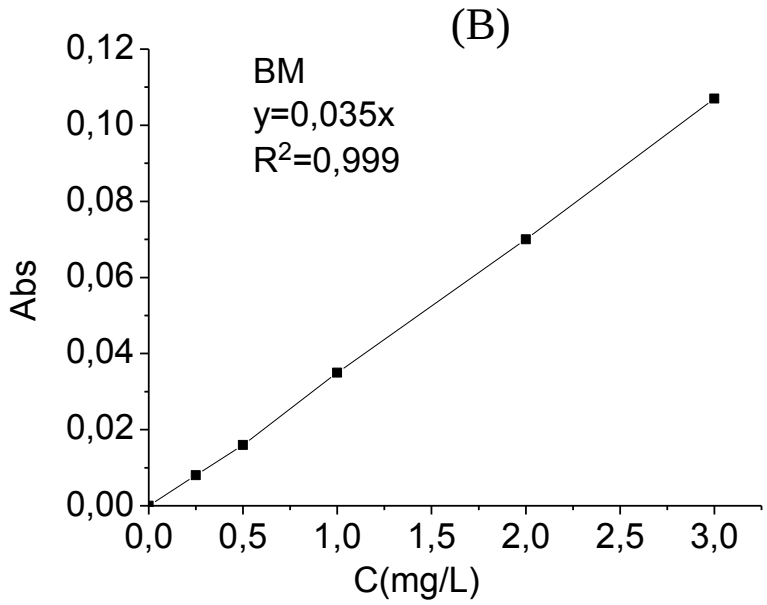



**Tableau IV.2:** Les valeurs d'étalonnages du bleu méthylène.

| C (mg/L) | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|---|---|
| **A** | 0,008 | 0,016 | 0,035 | 0,07 | 0,107 |




**Courbe d'étalonnage des colorants utilisés**

**(A) : OM à $\lambda_{max}$ = 482nm ; (B) : BM à $\lambda_{max}$ = 662 nm**

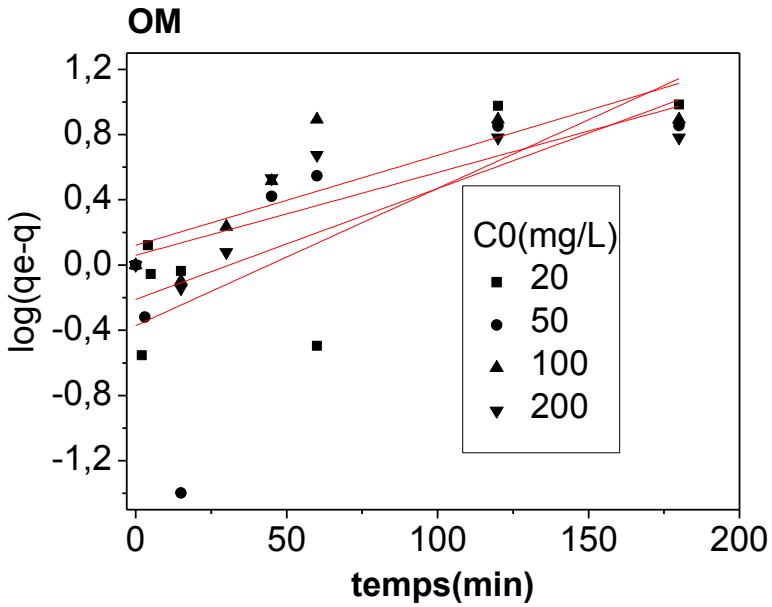



**Figure IV-6- :** Modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/OM.

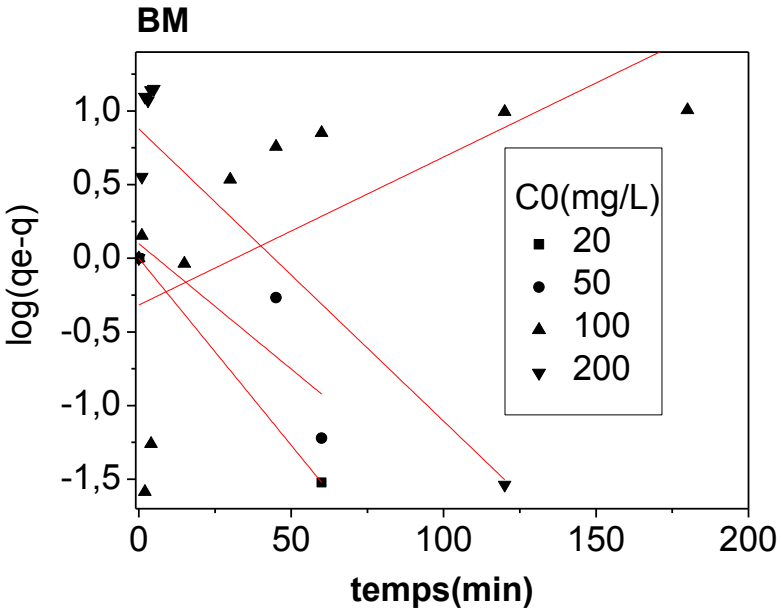



**Figure IV-8 :** Modèle du pseudo-premier ordre pour le système CA/BM.

**R (%)** = C0-Ce / C0*100

C0 : concentration initiale de l'adsorbat (en mg .L-1).

Ce: concentration de l'adsorbat à l'équilibre (en mg .L-1).