

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمي-برج بوعريريج

UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : chimie analytique

Intitulé

**Adsorption de Bleu Direct 71 par un charbon commercial
et un déchet naturel**

Présenté Par : Bousri Mebarka
Touama Nourhene

Le : 18 /Juin/2022

Jury de soutenance :

Président	:	Nom & Prénom,	Grade,	Affiliation
Encadreur	:	Nom & Prénom,	Grade,	Affiliation
Co-Encadreur	:	Nom & Prénom,	Grade,	Affiliation
Examineur 1:		Nom & Prénom,	Grade,	Affiliation
Examineur 2:		Nom & Prénom,	Grade,	Affiliation

Remerciements

Nos remerciements spéciaux vont aux professeurs Mme Bouneb farida et M_r. Behloul Hamza nos encadreurs de mémoire pour leur gentillesse, pour leur conseils et de nous avoir guidés pas à pas dans notre travail. Nous exprimons également nos gratitude au Dr. Mme Bouabellah pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, pour ses conseils judicieux et de sa participation au jury comme examinateur. Nous Remercions le Pr. Hallati pour nous avoir fait l'honneur de présider notre jury. Merci à toutes les familles Bousri et Touama et surtout nos parents, merci à tous ce qui nous ont aidé sans exception. Nous adressons nos remerciements également à tous membres de laboratoire, techniciens et ingénieurs avec qui nous avons eu le plaisir de travailler. Enfin, nous remercions, tous nos amis et nos collègues, toutes les personnes qui nous ont encouragés et soutenus de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je remercie tout d'abord, Allah, le tout Puissant et Clément, de m'avoir aidé À réaliser ce travail.

Je le dédie aux êtres les plus exceptionnels qui existent dans le monde, Mes parents, qu'ils trouvent ici toute ma gratitude pour leur soutien tout Au long de mes études qu'Allah me les garde. Mes pensées vont également à tous ceux qui m'aiment et spécialement À mes adorables Frères « Zako », « Saleh », « Ramdane », mon cher mari « mohamed ».

Et a toute la famille Bousri A tous les gens qui m'ont donné un coup de main, aux gens qui m'ont encouragé pour continuer et pour que je reste toujours

Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près et de loin à l'élaboration de ce travail.

MEBARKA THIZIRI

Dédicaces

Je dédie ce travail :

En tout premier lieu, je remercie le bon dieu, tout puissant de m'avoir donné la santé, la volonté et la force pour survivre, et pour dépasser toutes les difficultés.

A Mes chers parents, qui m'ont poussé, motivé, soutenu et encouragé durant ces années d'études, je ne saurai point vous remercier comme il se doit, que Dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A Mon cher frère «Mohamed », Mes très chères sœurs, « Nour El Houda », «Nour El Wiam», «Safaa », «Batoul», ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion, Je trouve avec vous le conseil des sœurs et le soutien de l'ami.

A Ma copine d'amour et mon binôme «Thiziri».

A Mes meilleurs amies «Waffa», «Ikram», «Amina», «Aya».

A Ma famille, mes proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom.

A Tous mes collègues de la filière chimie analytique, pour tous mes enseignants de primaire à l'université.

Tous ceux que j'aime

Nourhene.

Sommaire

INTRODUCTION :

I.1. Définition De La Pollution :	1
I.2. Types De La Pollution :	1
I.2.1. La Pollution De L'air :	1
I.2.2. La Pollution Du Sol :	1
I.2.3. La Pollution De L'eau :	2
I.2.3.1. Effets De La Pollution De L'eau :	2
I.3. Définition D'un Polluant :	2
I.3.1. Différents Types De Polluants :	2
I.3.1.1. Les Matières Organiques :	2
I.3.1.2. Les Micropolluants :	3
I.3.1.3. Les Métaux Lourds :	3
I.3.1.4. Les Colorants :	4
I.4. Classification Des Colorants Textiles :	4
I.4.1. Classification Technologique :	4
I.4.2. Classification Technique :	4
I.4.2.1. Colorants Naturels :	5
I.4.2.2. Colorants Synthétiques :	5
I.4.3. Classification Chimique :	5
I.4.3.1. Les Colorants Anthraquinoniques :	5
I.4.3.2. Les Colorants Indigoïdes :	6
I.4.3.3. Les Colorants Xanthènes :	6
I.4.3.4. Les Phtalocyanines :	7
I.4.3.5. Les Colorants Nitrés Et Nitrosés :	7
I.4.3.5. Les Colorants Azoïques :	8
I.4.4. Classification Tinctoriale :	8
I.4.4.1. Les Colorants Acides Ou Anioniques :	8
I.4.4.2. Les Colorants Basiques Ou Cationiques :	8
I.4.4.3. Les Colorants De Cuve :	9
I.4.4.4. Les Colorants Directs :	9
I.4.4.5. Les Colorants A Mordants :	10
I.4.4.6. Les Colorants Réactifs :	10

I.4.4.7.Les Colorants Dispersés :	10
I.5.Les Differentes Methodes Des Traitements Des Eaux :	11
I.5.1.Traitement Biologique :	11
I.5.2.Traitement Chimique :	11
I.5.3.Photo-Decoloration De Colorant Dans Les Eaux Usees :	12
I.5.4.Traitement Physique :	12
II.1.Principe De L'adsorption	13
II.2.Nature De L'adsorption :	14
II.2.1.Adsorption Chimique (Chimisorption) :	14
II.2.2.L'adsorption Physique (Physisorption) :	14
II.3.Isothermes D'adsorption :	16
II.3.1.Classification Des Isothermes D'adsorption :	16
II.4.Modelisation Des Isothermes D'adsorption :	17
II.4.1.Isotherme De Temkin :	17
II.4.2.Isotherme Bet (Brunauer, Emmett, Et Teller) :	18
II.4.3.Theorie De Langmuir :	18
II.4.4.Theorie De Freundlich :	19
II.5.Mecanisme D'adsorption :	20
II.6.Cinetique D'adsorption :	21
II.6.1.Modelisation De La Cinetique D'adsorption :	22
II.6.1.1.Modèle De Pseudo-Premier Ordre :	22
II.6.1.2.Modèle De Pseudo-Second Ordre :	23
II.7.Les Grands Types D'adsorbants :	24
II.7.1.Les Zeolithes :	24
II.7.2.Les Alumines Activees :	24
II.7.3.Les Gels De Silice :	24
II.7.4. Les Argiles Activees :	24
II.8.Les Charbons Actifs :	25
II.8.1.Methodes D'activation D'un Charbon Active :	25
II.8.1.1.La Carbonisation Ou Pyrolyse :	25
II.8.1.2.L'activation :	26
II.8.1.2.1.L'activation Physique:	26
II.8.1.2.2.L'activation Chimique :	26

II.8.1.Les Differentes Formes Du Charbon Actif:	27
II.8.1.1.Le Charbon Actif Extrudé :	27
II.8.1.2.Le Charbon Actif En Poudre :	27
II.8.1.3.Le Charbon Actif En Grain :	28
II.8.2.Parametres Influençant L'adsorption:	28
II.8.2.1.La Porosité :	28
II.8.2.2.Nature De L'adsorbant :	28
II.8.2.3 Nature D'adsorbât :	29
II.8.2.5.La Concentration :	29
II.8.2.6.Polarité :	29
II.8.2.7.Surface Spécifique :	29
II.8.2.8.Le Ph :	29
III.1. Introduction :	30
III.2.Préparation de charbon actif :	30
III.2.1Activation chimique :	30
III.3. Le pH de point de charge nulle (pH _{pzc}) :	31
III.4.Le choix de colorants :	32
III.4. Caractérisation de bleu directe ⁷¹ :	32
III.5. Spectrophotomètre UV Visible Double Faisceau UV-1700 Shimadzu :	33
III.6. Principe de la centrifugation :	34
III.8partie expérimentale :	35
III.8.1.Bande d'adsorption :	35
III.9. Mode en batch :	36
III.10. Courbe d'étalonnage :	37
III.11. Temps de contact :	38
III.12. Effet de PH :	39
III.13. Effet de concentration :	40
III.14. Effet de température :	41
III.15. Isothermes d'adsorption :	42
III.15.1.Modelisation des isothermes d'adsorption	43

III.16.Cinetique d'adsorption	45
III.16.1.La diffusion intra-particulaire	49
III.17.Thermodynamique d'adsorption :	51
Conclusion	

Liste Des Figures

Figure I.1 : Structure De La Molecule Anthraquinone	5
Figure I.2:Structure De L'indigo	6
Figure I. 3:Exemple De Colorant Xanthenes	6
Figure I. 4:Exemple De Colorant Phtalocyanines	7
Figure I. 5:Exemple De Colorant Nitre	7
Figure I. 6:Colorant Rouge Congo.	8
Figure I.7:Colorant Bleu De Capri	8
Figure I.8:Colorant De Cuve	9
Figure I.9:Colorant Direct	10
Figure I.10:Colorant Mordant Bleue 9	10
Figure I.11:1-Amino, 2-Hydroxyantraquinone 8	11
Figure II.1:: Representation Schematique De L'adsorption	13
Figure II.2: : Arrangement Des Couches D'adsorbat : (A) En Monocouche, (B) En Multicouches	14
Figure II.3:Classification Des Isothermes Selon Brunauer Et Coll	16
Figure II.4:Schema Du Mecanisme De Transport D'un Adsorbat Au Sein D'un Grain	21
Figure II.5:Differentes Etapes De Transfert D'un Solute Lors De Son Adsorption Sur Un Matériau	21
Figure II.6:Structure Du Charbon Actif	25
Figure II.7:Schema Simplifie De La Pyrolyse	26
Figure II.8:Modele De L'usb	26
Figure II.9:Representation De La Microstructure D'un Charbon Actif	26
Figure II.10:Les Differentes Formes Du Charbon Actif	28
Figure III. 1: : Diagramme Schematique De Processus De La Production Du Charbon Actif	31
Figure III.2: Le Ph De Point De Charge Nulle (Ph _{pzc})	32
Figure III.3 : Colorant Textile Le Ci Bleu Directe 71	32
Figure III.4:Spectrophotometre Uv Visible Uv-1700 Shimadz	34
Figure III.5:: Centrifugeuse Sigma 4 -16 S	35
Figure III.6:Courbe De Bande D'absorbance Du Bleu Direct 71 Dans Differentes Ph	35
Figure III.7:Courbe D'etalonnage Du Bleu Direct 71 Dans Une Solution Aqueuse	37

Figure III.8:Effet Le Temps De Contact	38
Figure III.9: Influence De Ph Sur L'elimination De Bleu Direct 71,(A) Cap, (B) Cac.	39
Figure III.10:Influence De La Concentration De Bleu Direct 71 Sur L'adsorption, (A) Cap, (B) Cac.	41
Figure III.11:Influence De La Temperature Du Milieu Reactionnel Sur L'adsorption De Bleu Direct 71, (A) Cac, (B) Cap.	42
Figure III.12:Isotherme D'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur (A) Cap, (B) Cac.	43
Figure III.13: Modélisation Des Isothermes D'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur Cac, (A) Isothermes De Langmuir, (B) Isothermes De Freundlich.	44
Figure III.14 : Modelisation Des Isothermes D'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur Cap, (A) Isothermes De Langmuir, (B) Isothermes De Freundlich.	44
Figure III.15:Cinetique D'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur Cap (A) Pseudo-Premier Ordre, (B) Pseudo-Second Ordre.	46
Figure III.16:Cinetique D'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur Cac (A) Pseudo-Premier Ordre, (B) Pseudo-Second Ordre.	47
Figure III.17:La Diffusion Intra-Particulaire D'adsorption De Bd 71 Sur (A) Cap, (B) Cac	49
Figure III.18:Thermodynamiques D'adsorption De Bleu Direct 71 Sur (A) Cap, (B) Cac	51

Liste Des Tableaux

Tableau II.1:Tableau Montre La Difference Entre La Physisorption Et Chimisorption	15
Tableau III.2:Les Parametres Qui Caracterise Les Deux Modeles D'adsorption	45
Tableau III.3:Represente La CINETIQUE Des Deux Charbons	48
Tableau III.4:Presente La Diffusion Des Deux Charbons	50
Tableau III.5:Parametres Thermodynamiques Pour L'adsorption Du Bleu Direct 71 Sur Cap Et Cac	52

De nos jours, la protection de l'environnement est un problème majeur pour l'humanité. La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels, qui présentent un caractère toxique. Parmi les polluants les plus importants dans l'eau, nous mentionnons les colorants textiles.[1].

Il existe plusieurs méthodes chimiques, biologiques et physiques, on insiste sur l'adsorption pour traiter et décolorer des effluents pollués de colorant dans les eaux usées. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe plusieurs matériaux solides (argiles activées, zéolites, alumines activées, Les gels de silice et Les charbons actifs...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [2].

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponibles localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, comme les résidus d'agriculture pour les charbons actifs, ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption[3].

L'objectif de notre étude a pour but de préparer un charbon actif à partir de déchet de l'agriculture (l'écorce de sapin) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile [3]. Ce déchet est moins cher et renouvelable par rapport au charbon actif commercial [4].

- Le premier chapitre est consacré pour l'étude bibliographique sur la pollution en général puis la pollution de l'eau et son effet sur l'environnement et la santé ainsi que les colorants textiles, les méthodes d'élimination de ces polluants.
- Le second chapitre de ce travail, nous présenterons tout d'abord le principe d'adsorption, des différents modèles de cinétique, l'isotherme d'adsorption et les différents types d'adsorbants, on distingue le charbon actif et ces méthodes de préparations.
- Le troisième chapitre nous avons fait une étude expérimentale de l'adsorption de colorant (bleu directe 71) sur le charbon actif préparé et commercial, Nous avons

étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux : le pH, la concentration du milieu, température, ainsi que les isothermes d'adsorption, la cinétique et la thermodynamique et nous terminons par une conclusion générale.

- [1] QADIR, M et al. The challenges of wastewater irrigation in developing countries. *Agr. Water. Manage.*, 2010, vol. 97, p. 561–56
- [2] Aziza KHALLADI, Mme. Fatima DAMANE, Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par adsorption (2019) page1.
- [3] Benamraoui Faouzia THEME Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture (2014) page 1-2.
- [4] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125

Introduction :

La pollution est en général un sous-produit de l'activité humaine qui peut toucher l'atmosphère, le sol ou les eaux. Elle peut affecter la santé humaine, l'eau de consommation, l'eau de baignade, la production agricole, les espèces animales ou végétales, la beauté des paysages, etc. Par extension, pour les êtres humains, la pollution peut être la conséquence de toute perturbation de l'environnement qui, outre les effets sur la santé, en gêne une utilisation légitime [1].

I.1.Définition de la pollution :

La pollution est une dégradation de la qualité d'un produit ou d'un milieu, qui affecte son aptitude à certains usages ou à servir de support à la vie de certains organismes [2].

I.2.Types de la pollution :

I.2.1.La pollution de l'air :

On appelle pollution de l'air un ensemble de gaz et de particules en suspension présents dans l'air (intérieur ou extérieur) dont les niveaux de concentration varient en fonction des émissions et des conditions météorologiques, et qui sont nuisibles pour la santé et l'environnement.

La loi sur l'air de 1996 en propose la définition suivante : "Constitue une pollution atmosphérique l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives" [3].

I.2.2.La pollution du sol :

La pollution du sol ou la pollution de la terre peut être définie **comme des changements qui modifient la composition de la surface de la terre** ou du sol de telle sorte qu'elle en résulte endommagée. La pollution du sol l'appauvrit, le rendant infertile, ce qui rend impossible la

Croissance de la végétation ainsi que la présence de différents types d'êtres vivants. La pollution de la terre a donc des conséquences néfastes qui mettent en danger les écosystèmes et la santé de ceux qui les habitent [4].

I.2.3.La pollution de l'eau :

La pollution de l'eau selon Boeglin (1997) correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine. Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l'eau impropre aux quelconques utilisations [5].

I.2.3.1.Effets de la pollution de l'eau :

L'eau peut devenir un variable instrument de la mort, car elle peut véhiculer des micro-organismes pathogènes et ou des substances chimiques toxiques. La pollution chronique affecte les cours d'eau et les lacs ; elle entraîne la disparition de la faune et de la flore aquatique. L'augmentation de la turbidité peut causer aussi un handicap dans le traitement de l'eau potable. Elle diminue la photosynthèse. L'effet de la pollution sur l'homme est très important. L'eau polluée cause des maladies très graves telles que le choléra, la typhoïde, les diarrhées, les gastro entérites, elles-mêmes causées par des bactéries, des virus etc....La pollution peut avoir des effets cumulatifs, qui ne manifestent leur nocivité qu'après un temps assez long. (Gounelle, 1993) [6].

I.3.Définition d'un polluant :

Le polluant est une substance susceptible de générer un effet nocif et d'entraîner une nuisance, une gêne pour les êtres vivants ou des risques pour les écosystèmes [6].

I.3.1.Différents types de polluants :

1.3.1.1. Les matières organiques :

Les matières organiques proviennent de la décomposition des matières vivantes. Elles sont présentes naturellement dans les milieux : les déjections animales, les animaux morts ou les fragments de végétaux se décomposent et se transforment en matière organique. Elles proviennent aussi des eaux usées et des effluents agricoles et industriels, qui charrient également de la matière vivante en décomposition. La quantité de matière organique dans les eaux épurées dépend notamment de l'efficacité des traitements d'épuration [7].

1.3.1.2. Les micropolluants :

Les micropolluants sont des substances susceptibles d'avoir un impact sur la santé ou l'environnement même à des concentrations très faibles. Ce sont des substances qui ne sont pas naturellement présentes dans les milieux, mais proviennent des activités humaines. Les micropolluants incluent en particulier :

- les pesticides et biocides utilisés pour l'agriculture, l'entretien des espaces verts ou le jardinage, ainsi que les autres substances biocides utilisées pour d'autres usages (par exemple dans les peintures des bateaux.
- les médicaments et les résidus médicamenteux, qui ne sont pas éliminés par le traitement des stations d'épuration, et se retrouvent dans les milieux.
- diverses substances issues d'usages industriels ou domestiques : détergents (alkyl phénols), plastifiants (phtalates, bisphénol), retardateurs de flamme (polybromodiphényléthers - PBDE), isolants électriques (polychlorobiphényles - PCB), produits de combustion (hydrocarbures aromatiques polycycliques - HAP, dioxines, furanes), matières plastiques, colles, additifs pour carburant, antibactériens (aldéhydes, anilines, benzènes, cétones, per fluorocarbures - PFC), phénols)...

1.3.1.3. Les métaux lourds :

Les métaux lourds sont des éléments naturels inorganiques dont la densité est supérieure à 5 g/cm³ ils sont présents dans tous les compartiments. Certains métaux sont nécessaires pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants (oligo-éléments : Cu, Zn, Fe) à très faibles concentrations .mais au-delà de certaines concentrations, ils deviennent toxiques .d'autres en revanche sont considérés comme très toxiques et n'interviennent pas dans le métabolisme cellulaire même à très faibles concentrations comme le mercure, le plomb, le chrome, l'arsenic et le cadmium. La décharge des métaux lourds dans le milieu aquatique généralement incontrôlée, pose des problèmes environnementaux énormes [8].

I.3.1.4. Les colorants :

Sont des composés organiques naturels ou synthétiques, qui ont les propriétés de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car ils sont utilisés dans divers domaines [8].

Les colorants textiles comprennent des colorants acides qui sont surtout utilisés pour la teinture de laine, de soie et de nylon et des colorants directs ou substantifs qui ont une bonne affinité avec les fibres cellulosiques.

I.4. Classification des colorants textiles :

La structure chimique des colorants et leur méthode d'application (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.), permet de classer les colorants synthétiques.

I.4.1. Classification technologique :

Permette à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisations, ses propriétés (solubilités, affinités, nature de la fixation ...).

I.4.2. Classification technique :

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfoniques qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu, suivant leur synthèse on peut les classer selon deux catégories :

I.4.2.1. Colorants naturels :

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, grains, 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.

I.4.2.2. Colorants synthétiques :

Les propriétés des colorants synthétiques 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, naphthalène, xylène, et anthracène) . Ils ont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthés assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

I.4.3. Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore :

I.4.3.1. Les 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.

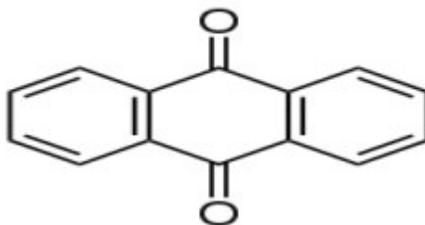


Figure I.1 : Structure de la molécule anthraquinone

I.4.3.2. Les colorants indigoïdes :

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

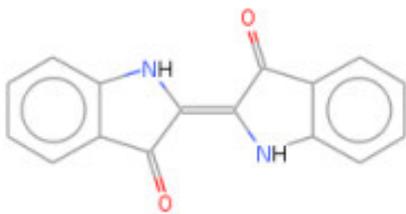


Figure I. 2 : Structure de l'indigo

I.4.3.3. Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc. (Nestmann et al. 1979 ; Kornbrust et al. 1985)[8].



Figure I.3 : Exemple de colorant xanthènes

I.4.3.4. Les phtalocyanines :

Ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont

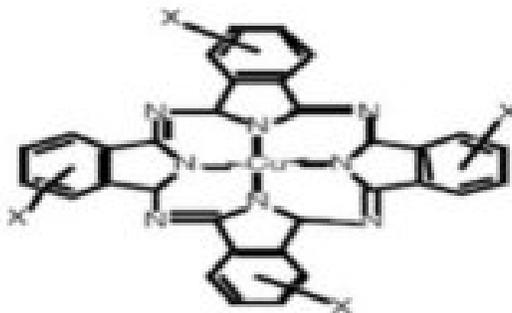


Figure I.4 : Exemple de colorant phtalocyanines

I.4.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés :

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés). ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.)

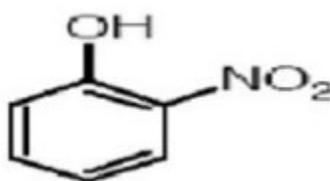


Figure I.5 : Exemple de colorant nitré

I.4.3.6. Les colorants azoïques :

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatique ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N = N-).

I.4.4. Classification tinctoriale :

On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes :

I.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques :

Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, 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 groupes amino des fibres textiles.

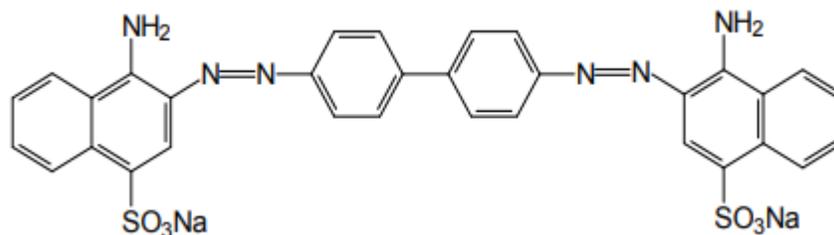


Figure I.6 : Colorant Rouge Congo.

I.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques :

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

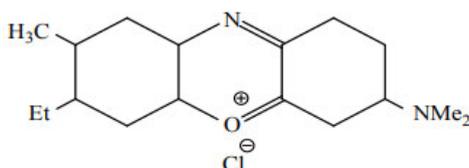


Figure I.7 : Colorant bleu de Capri

I.4.4.3. Les colorants de cuve :

Sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. La teinture se termine par la ré oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

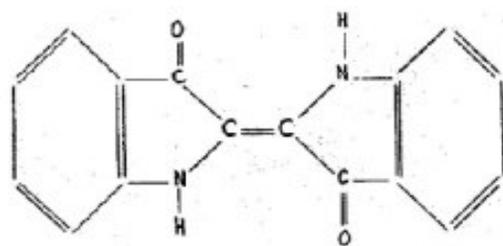


Figure I.8 : Colorant de cuve

I.4.4.4. 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

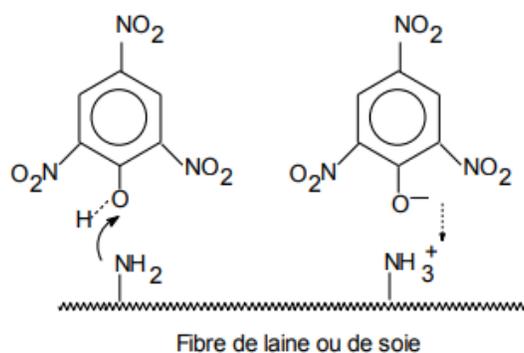


Figure I.9 : Colorant direct

I.4.4.5. Les colorants à mordants :

Colorants à mordants : Contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

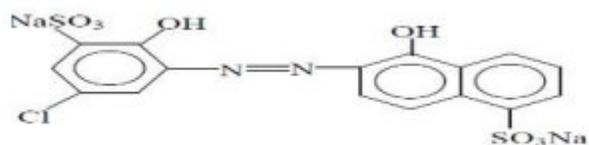


Figure I.10 : Colorant mordant bleue 9

I.4.4.6. Les colorants réactifs :

Contiennent des groupes chromophores, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres (Guivarch 2004).

I.4.4.7. Les colorants dispersés :

Sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [8].

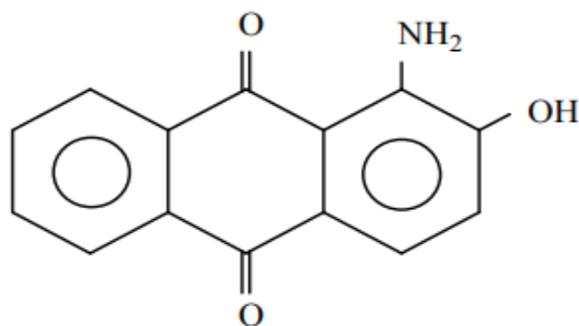


Figure I.11 : 1-amino, 2-hydroxyanthraquinone 8

I.5. Les différentes méthodes des traitements des eaux :

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine (Hunger, 2003). Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont :

I.5.1.Traitement biologique :

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobie à besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur laboure activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air (Hunger, 2003) [10]

I.5.2.Traitement chimique :

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique (Fe^{+3}) ou d'aluminium (Al^{+3}) l'effluent [10].

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

I.5.3.Photo-décoloration de colorant dans les eaux usées :

La photo-décoloration est l'une des réactions importantes de rayonnement ultra-violet (UV) sur les molécules de colorants. La lumière UV peut causer divers types de réactions, apportant des changements structurels ou de la transformation de molécules de colorant qui pourraient contribuer considérablement à leur dégradation dans l'environnement et photo dégradation dans la solution. [11]

I.5.4.Traitement physique :

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

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu couteuse par rapport aux autres techniques. (Bolton, 1994) [12]

Introduction

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules ou d'ions à la surface d'un corps solide appelé adsorbant. Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Ces procédés sont largement utilisés pour éliminer les matières colorantes. Le processus inverse est la désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à ces surfaces se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores et peut constituer une limite à la fois cinétique et quantitative à l'adsorption. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions [13].

II.1.Principe de l'adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique.

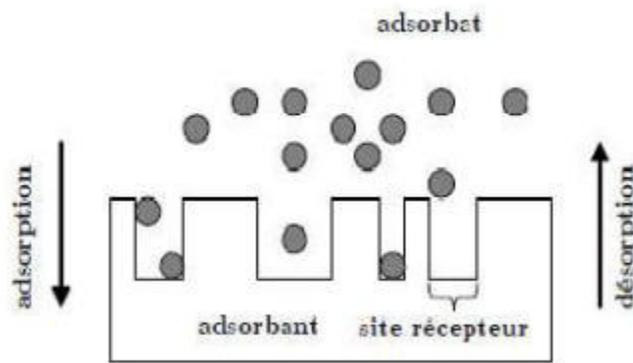


Figure II.1 : Représentation schématique de l'adsorption

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (fig.II.2). Dans le premier cas les molécules peuvent être liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [13].



Figure II.2 : Arrangement des couches d'adsorbat : (a) en monocouche, (b) en Multicouches

II.2.Nature de l'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types :

II.2.1.Adsorption chimique (chimisorption) :

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et L'adsorbant. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide. La Chimisorption est généralement irréversible [14].

II.2.2.L'adsorption physique (physisorption) :

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der

Waals .Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est Faiblement énergétique [14-16-17].

Tableau II.1 : montre la différence entre la physisorption et la chimisorption :

Propriétés	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaison	Liaisons, fortes, chimique ionique, covalente	Liaisons faibles, physique Van Der Waals
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus ou moins homogène
Chaleur d'adsorption	Ne dépasse pas 50 kJ/ mol	De 100à 1000 KJ. mol ⁻¹
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y a diffusion dans des micropores
Désorption	Difficile	Facile
Réversibilité du phénomène	Limitée	très marquée
Température du phénomène	Plus élevée	Relativement basse
Formation de couche	Monocouche	Mono couche ou multicouche possible
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température
Énergie d'activation	Activation nécessaire	Adsorption rapide sans activation

II.3.Isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes

isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.3.1. Classification des isothermes d'adsorption :

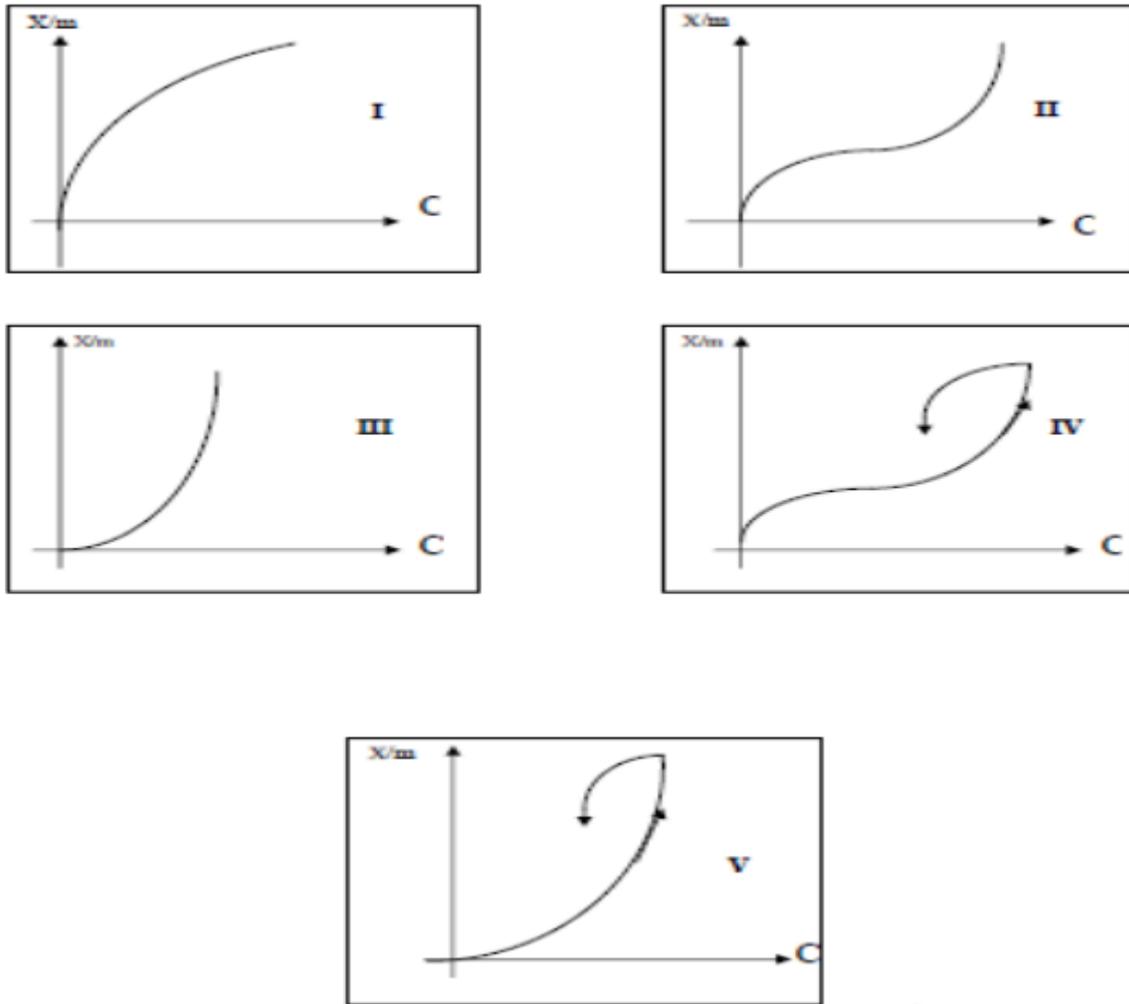


Figure II.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et coll

- Les isothermes de type I :

Sont typiques d'une adsorption en monocouche. Elles correspondent au remplissage de micropores avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [18].

- Les isothermes de type II :

Correspondent en général à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses, ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [18].

- Les isothermes de type III :

Sont relativement rares et indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. On y constate un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et des interactions adsorbat- adsorbat relativement fortes [18].

- Les isothermes de type IV :

Peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat sur une surface non poreuse très homogène. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète [18].

- Les isothermes de type V :

Reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliquée par l'existence de méso pores où l'adsorbat se retrouve sous forme condensée [18].

II.4.Modélisation des isothermes d'adsorption :

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption et de nombreux modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Les isothermes les plus connues sont celles de Langmuir, Freundlich, Temkin et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

II.4.1. Isotherme de Temkin :

Le modèle de Temkin repose sur l'hypothèse, que lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le temps de recouvrement θ .

II.4.2. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller) :

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Ce modèle admet la formation de 38 Chapitre II Généralités sur l'adsorption multicouche d'adsorbat. Une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant est l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration C_s de saturation [18].

II.4.3. Théorie de Langmuir :

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes

La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène)

Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [19].

Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme

À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées

Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité

Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule

La réaction d'adsorption est réversible.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

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

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche mono moléculaire de soluté (mg/g)

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L)

K_L : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

II.4.4. Théorie de Freundlich:

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption.

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.2})$$

KF : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque KF augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

n : intensité d'adsorption.

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_F + 1/n \text{ log } C_e \quad (\text{II.3})$$

Si :

n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.

n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.

n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. Dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

II.5.Mécanisme d'adsorption :

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus de diffusion, en particulier 4 phases peuvent être distinguées :

1/- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule ;

2/- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;

3/- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;

4/- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [20].

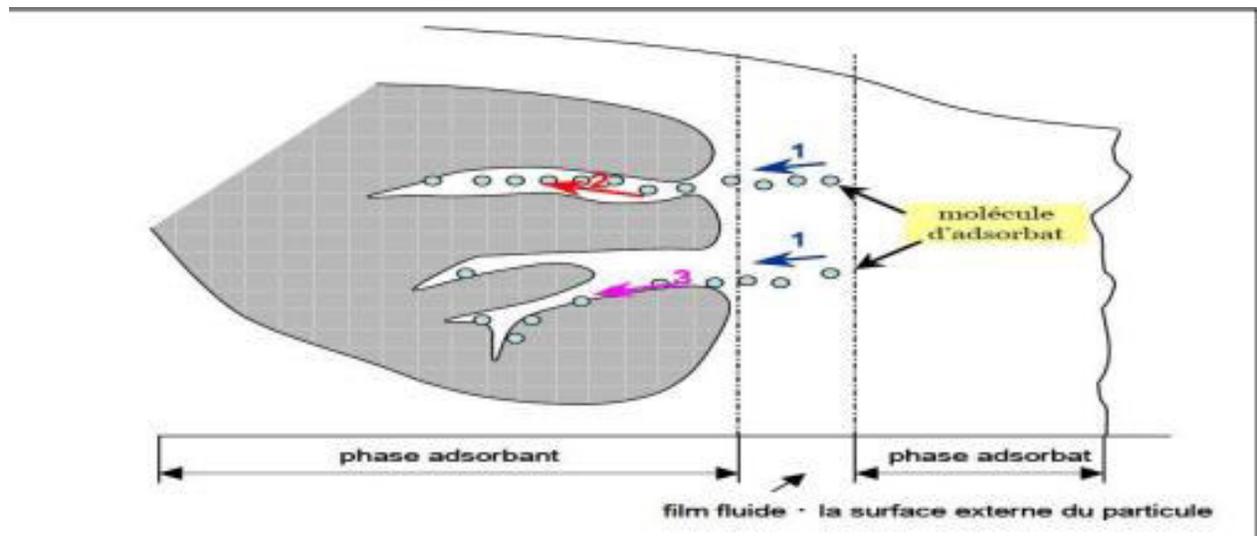


Figure II.4 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain. 1- mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide ; 2-diffusion externe diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface

II.6. Cinétique d'adsorption :

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure, fait intervenir les étapes suivantes :

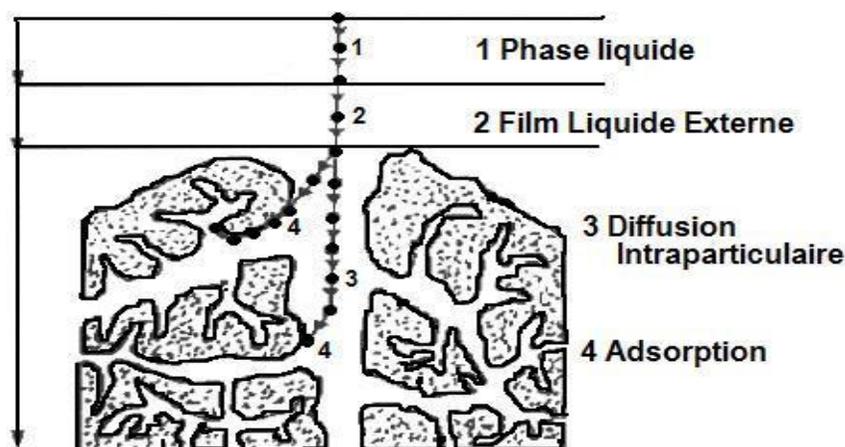


Figure II.5 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

1ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).

3ème étape : la diffusion de l'adsorbant à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_S).

4ème étape : l'adsorption[20].

II.6.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de donner des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des adsorbats de la phase liquide à la phase solide.

II.6.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_L t \quad (\text{II.4})$$

Où :

K_L : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (en min^{-1}).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

q_e : quantité d'adsorbée à l'équilibre (mg/g)

II.6.1.2. Modèle de pseudo-second ordre :

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. Les hypothèses de ce modèle sont :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{1}{q_e t} \quad (\text{II.5})$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t .

$-q_e$: quantité adsorbée à l'équilibre.

Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présenté simplement par l'équation :

$$q_t = k_d t^{1/2} + c \quad (\text{II.6})$$

Où :

K_d : constante de diffusion intra-particulaire en (mg/g .min^{1/2}).

La constante k_d est déduite de la pente de la partie linéaire de la courbe donnant la quantité adsorbée à l'instant t en fonction de $t^{1/2}$. **JOSEPH O. (2009)**.

II.7. Les grands types d'adsorbants :

On distingue cinq grands types d'adsorbants :

II.7.1. Les zéolithes:

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes. Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ [19].

II.7.2. Les alumines activées:

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000°C et de formule Al_2O_3, nH_2O . Elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée.

La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400 m² /g. La taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre [22].

II.7.3. Les gels de silice:

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium synthétiques de structure amorphe. Les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage de gaz ou de liquides, et le traitement du gaz naturel.

La surface spécifique des gels macroporeux varie entre 300 et 400 m²/g. Pour les gels microporeux, la surface spécifique est plus élevée entre 600 et 800 m²/g [23].

II.7.4. Les argiles activées:

Les argiles activées sont des aluminosilicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

II.7.5. Les charbons actifs:

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles. Ils peuvent être obtenus à partir de matériaux naturels tels que le bois, le charbon, les noix de coco. Ils sont produits par carbonisation puis activation de ces matériaux. La matière première est tout d'abord carbonisée. Les charbons actifs sont caractérisés par une distribution aléatoire de macropores, mésopores et micropores (Figure II.6). Le procédé d'activation permet d'augmenter la porosité interne

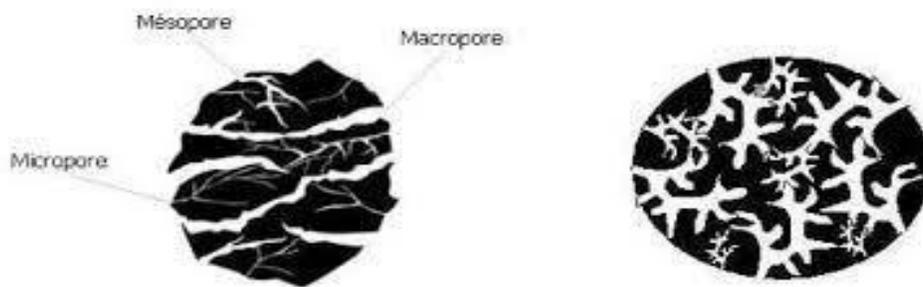


Figure II. 6: Structure du charbon actif

II.7.2.Méthodes d'activation d'un charbon active:

II.7.2.1.La carbonisation ou pyrolyse:

Est une dégradation thermique du matériau de départ sous l'effet de la température et en absence de tout produit oxydant. Elle s'effectue sous un courant continu de gaz inerte avec une montée progressive en température allant de la température ambiante jusqu'à 1100 C° sous l'effet de la chaleur, la biomasse, l'égno-cellulosique se décompose en 3 phases principales figure (II.7). dont l'importance varie en fonction des conditions opératoires :

- une fraction gazeuse non condensable.
- une fraction condensable constituée d'une phase aqueuse et une phase organique, les goudrons.
- un résidu solide composé majoritairement du carbone et de cendres [24] .

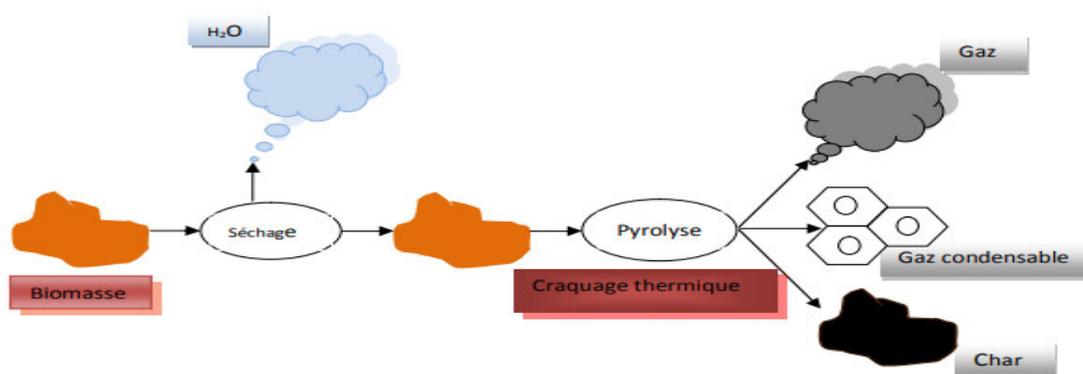


Figure II.7 : schéma simplifié de la pyrolyse

II.7.2.2.L'activation:

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique, appelés par la suite Unités Structurales de Base (USB). figure si dessous. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon [23].

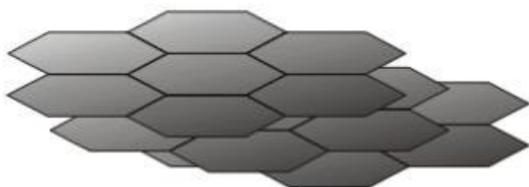


Figure II.8: Modèle de l'USB



Figure II.9: Représentation de la microstructure
d'un charbon actif

Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique

II.7.2.2.1. L'activation physique:

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

II.7.2.2.2. L'activation chimique :

Est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus. La pyrolyse et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le Diamètre des pores est grands [25].

II.7.3. Les différentes formes du charbon actif:

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

II.7.3.1. Le charbon actif extrudé:

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

II.7.3.2. Le charbon actif en poudre :

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

II.7.3.3. Le charbon actif en grain :

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, 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 [26].



Figure II.10: Les différentes formes du charbon actif

II.7.4. Paramètres influençant l'adsorption:**II.7.4.1. La Porosité :**

Est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. (Errais 2011)[27].

II.7.4.2. Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant 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 .

II.7.4.3 Nature d'adsorbât :

Moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée. L'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. A porosité est liée à la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

II.7.4.4. Température :

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [28].

II.7.4.5. La Concentration:

Plus la concentration du substrat est élevé plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [28].

II.7.4.6. Polarité:

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire

mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux) elle par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [29].

II.7.4.7.Surface spécifique:

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [30].

II.7.4.8.Le pH :

Le PH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux PH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acide.

III.1. Introduction :

Pour la réalisation de notre travail, nous sommes intéressés à l'adsorption du bleu directe 71 sur un charbon actif préparé et commercial et de discuter les résultats obtenus. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption d'un charbon actif.

III.3.Préparation de charbon actif :

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons été amenés à préparer un charbon actif à base de L'écorce de sapin, Le choix de ce déchet végétal, peu coûteux, nous a été dicté par sa disponibilité en Algérie et ont été recueille de la région de Teffreg wilaya de Bordj Bou Arreridj.

Le écorce de sapin est bien lavé plusieurs fois à l'eau chaude jusqu'à obtention d'une eau de lavage limpide, sécher à l'air libre puis d'une étuve à 105 °C. Les matières premières parfaitement sèches sont finement broyées puis réduites en charbons ensubissant les transformations physiques et chimiques.

Le charbon actif utilisé est obtenu à partir L'écorce de sapin pyrolyses à 600 °C pendant 1 heure.

III.3.1.Activation chimique :

Le traitement du précurseur avec une solution d'acide phosphorique (3.5 mol/L) a été réalisé

dans un montage a reflux sous agitation afin d'éviter toute variation de la concentration de la solution d'acide. La durée d'activation est 1 heure comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 100°C.

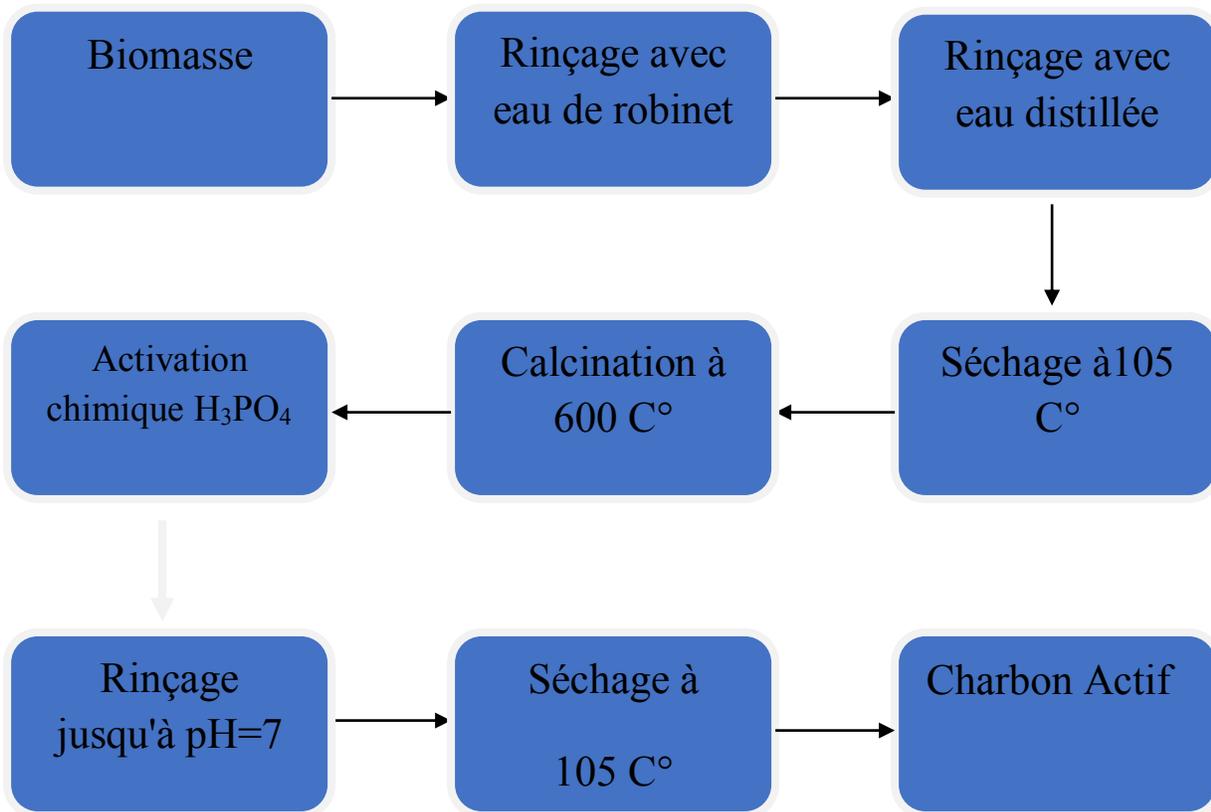


Figure III.1 : diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif

III.2. Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc}) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle,

La charge nette de la surface des adsorbants est nulle [31-32].

La méthode pour déterminer pH_{pzc} consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 M à des pH différents 3-11. Les valeurs des pH ont été ajustées avec un pH-mètre en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique. Ainsi, 0,15 g de charbon ont été mis en contact avec 50 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 24 h. La suspension a été filtrée et le pH du filtrat mesuré avec un pH mètre. Ainsi, on trace la courbe pH_f = f(pH_i). Le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice donne le pH au point de charge nulle du charbon actif considéré.

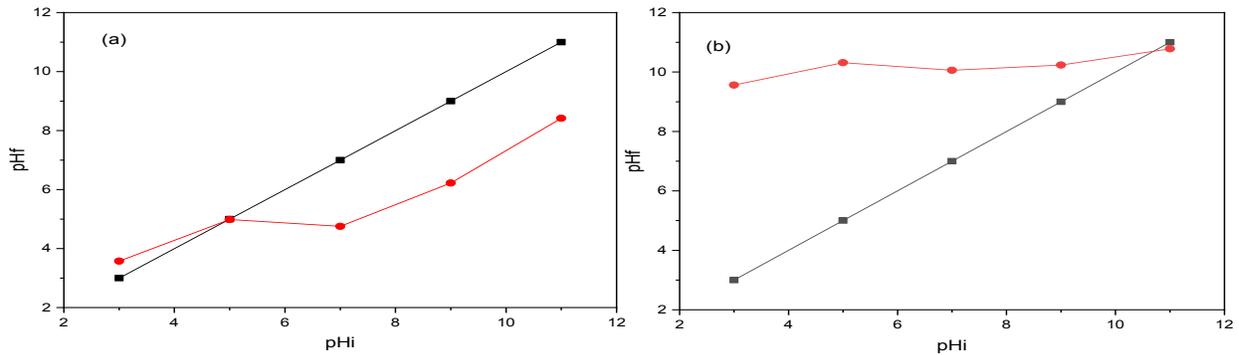


Figure III.2 : Le pH de point de charge nulle (pHpzc) (a) CAP, (b) CAC

III.4. Le choix de colorants :

Pour réaliser cette étude nous avons choisi pour nos travaux un colorant textile le CIBleu directe 71 ($C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$; Masse molaire = 1029.87g/mol) obtenu de la Société National de Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie), d'une part est nocif pour l'environnement et d'autre part utilise pour facilité.

III.5. Caractérisation de bleu directe 71 :

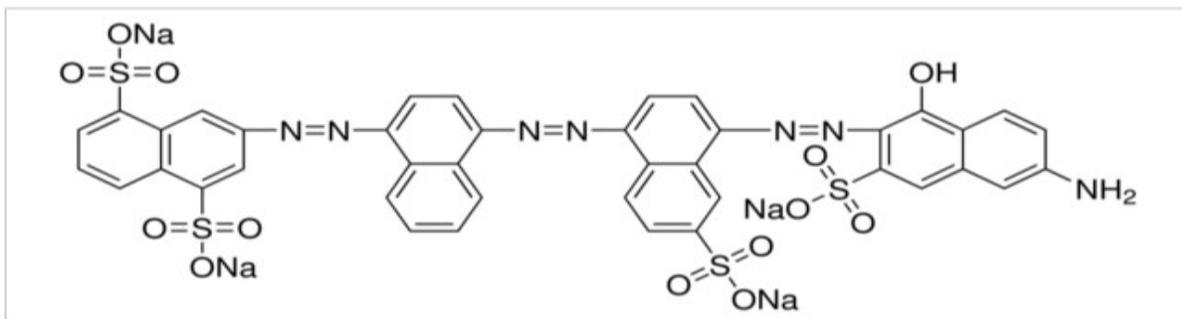


Figure III.3 : colorant textile le CI Bleu directe 71

Couleur	Bleu
Apparence	Poudre
Usage	Papier, Encre, Cuir, Textile
Nom	Bleu directe 71
Formule moléculaire	C ₄₀ H ₂₃ N ₇ Na ₄ O ₁₃ S ₄
Poids moléculaire	1029.87
Longueur d'onde	584 nm
L'ombre	Bleu foncé, bleu gris en poudre, soluble dans l'eau
Les méthodes de fabrication	3-aminonaphthalènes-1,5-disulfonique, et Naphthalen diazo-1-amine premier couplage, de son produit à l'diazo et 8-aminonaphthalènes-2-sulfonique deuxième couplage, encore une fois, dans des conditions alcalines diazo et 7-Amino-4-acide sulfonique hydroxynaphthalene-2-troisième accouplement

III.6.Spectrophotomètre UV Visible Double Faisceau UV-1700 Shimadzu :

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Dans la pratique, l'appareil réalise une mesure de l'intensité de la lumière après son passage au travers d'une cuve contenant la solution à étudier. L'intensité de la lumière monochromatique émise (I_0) est connue. A partir de la mesure de l'intensité de la lumière transmise (I), l'appareil donne l'absorbance (A) selon la formule suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon lc \quad \text{(III.1)}$$

Avec :

- A : absorbance
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
- l : la largeur de cuve en cm
- c : la concentration de la solution en mol/L

La loi de Beer -Lambert établit un lien de proportionnalité entre l'absorption de la lumière dans une solution, la concentration d'un élément chimique de cette solution et la longueur parcourue par la lumière cette loi n'est valable que dans certaines conditions.



Figure III.4: Spectrophotomètre UV Visible UV-1700 SHIMADZU

III.7.Principe de la centrifugation :

La centrifugation est un procédé de séparation de mélanges liquides est basée sur leur différence de densité à une force centrifugeuse.

Le mélange à séparer peut être constitué de deux phases liquides ou bien en suspension dans un fluide.



Figure III.5 : centrifugeuse sigma 4 -16 S

III.8partie expérimentale :

III.8.1.Bande d'adsorption :

Nous avons effectué un balayage de longueur d'ondes pour différents valeurs de pH

On a préparé 3 solutions de bleu direct 71 de concentration 0,1 mg dans 100 ml de l'eau distillé et avec pH différents.

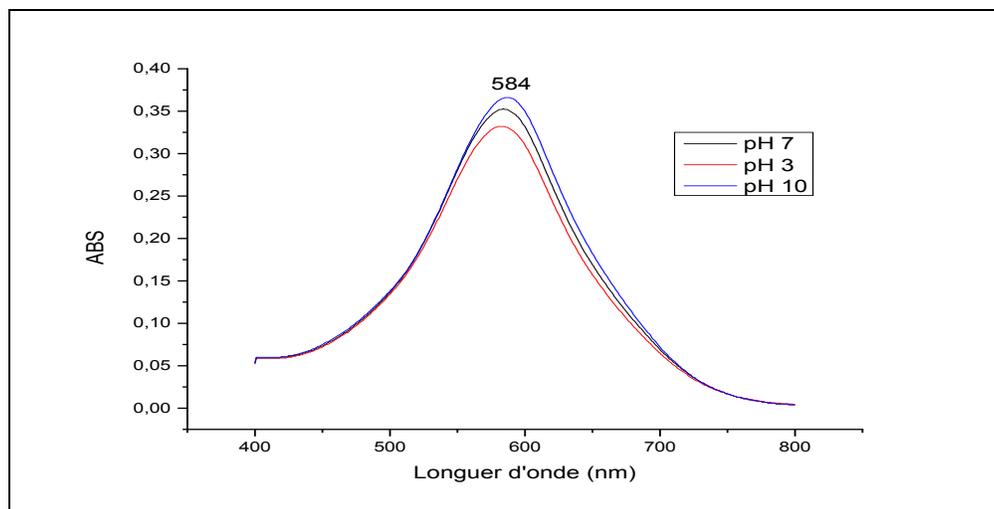


Figure III.6 : courbe de bande d'absorbance du bleu direct 71 dans différents pH

La bande d'absorbance en fonction de longueur d'onde établis pour les trois milieux (pH= 3, pH= 7, pH=11). Nous remarquons que la longueur d'onde est constante pour les trois pH ($\lambda_{\max}=584$ nm)

III.9.Mode en batch :

Les expériences ont été réalisées en solution aqueuse sur le charbon actif en mode batch selon le protocole suivant à des températures (ambiante, 30, 40 et 50 °C), une vitesse d'agitation de 200 tr min⁻¹, les concentrations du colorant (10-50 mg L⁻¹) et une concentration en adsorbant de 0.2 g L⁻¹ pendant un temps de 90 min. Le volume de la solution à traiter est de 100 ml.

Les pH ont été fixés entre 3-11. Après un certain temps de contact, des prélèvements un volume bien donné. Les solutions prélevées ont été centrifugées pendant 10 min. Les concentrations résiduelles des colorants (C_t) sont déterminées à l'adsorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible SHIMADZU UV-1700 spectrophotomètre à une longueur d'onde fixée $\lambda = 584$ nm.

Les capacités d'adsorption et les rendements d'élimination de ce colorant à l'instant et à l'équilibre sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad \text{(III.2)}$$

Où C_e et C_0 étant respectivement les concentrations à l'équilibre et initiale de Bleu directe 71 (mg/L), V le volume de la solution traitée (L) et m la masse de charbon actif.

Le pourcentage d'élimination ($R\%$) du RR 141 est déterminé à partir de la relation :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{(III.3)}$$

C_t (mg/L) est la concentration de Bleu directe 71 au moment (t).

Le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

1. La préparation des solutions de colorants.
2. Ajouté l'adsorbant avec les solutions.
3. La mise en agitation (200 tour/min) à température ambiante.
4. Prélèvements effectués aux temps de réactions 10 min à l'aide d'une pipette , après centrifugation qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
5. Analyse la concentration résiduelle par spectrophotomètre UV/visible.

Les conditions opératoires :

1. Les concentrations (10, 15, 20, 30, 40 et 50 mg/ L) .
2. La quantité de charbon (0.2 g/L) .
3. pH (3, 5, 7, 9 et 11).
4. Températures (25, 30, 40 et 50 °C).

III.10.Courbe d'étalonnage :

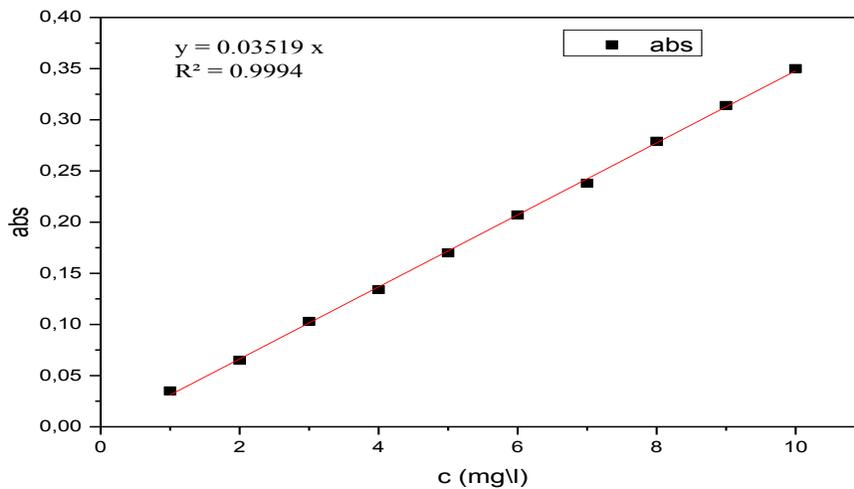


Figure III.7 : courbe d'étalonnage du bleu direct 71 dans une solution aqueuse

Le figure III.7 représente la courbe d'étalonnage des absorbance en fonction des concentrations du bleu direct 71 est une droite linéaire obéisse a la loi de Beer Lamber.

III.11. Temps de contact :

Les tests d'adsorption effectués sur le colorant bleu direct 71, est effectué par la mise en contact de 0,2 g des charbons (CAP etCAC) avec 100 ml de solution aqueuse du colorant, de concentration initiale (10 mg/L), à température ambiante et sous une agitation(200 tr/min) et un pH = 3.

Les échantillons sont prélevés à un intervalles de temps de 10 min. A chaque fois,l'adsorbant est séparé de la solution par la centrifugation . Lesconcentrations des adsorbats à l'équilibre sont déterminées par spectrophotométrie UV-visible (Shimadzu UV-1700 spectrophotometer).

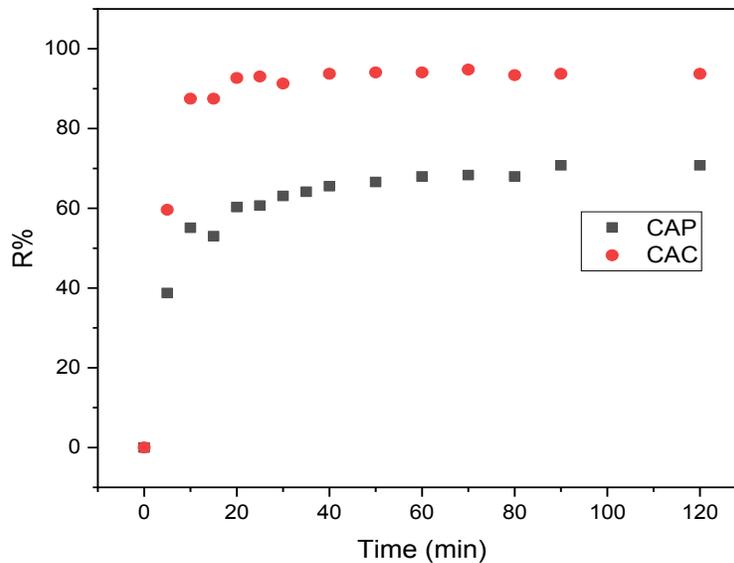


Figure III.8 : effet le temps de contact

C=10 mg/L, m=0,2g de charbon actif, m=0,1 mg/L colorant, pH= 3, T=25 C°

Les résultats obtenus sur la figure (III.8) montre que l'adsorption de colorant bleu direct 71 passe par deux étapes pour les deux charbons (commercial et préparé) distinctes :

La 1^{ère} étape (le seau) : est rapide correspond à l'excès des sites actifs

2^{ème} étape (le plateau) : est lente lié au phénomène de diffusion vers les sites d'adsorption jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption où tous les sites deviennent occupés.

Le temps de contact nécessaire atteindre une adsorption complète correspond à la saturation des sites actifs. [33]

D'après les résultats obtenus sur la figure (III.8) : le temps optimal est de 60 min Pour les deux charbons avec un rendement 67,85 % (Q=27,19 mg/g) (CAP) et 94,12%(Q=38,06mg/g) (CAC).

III.12.Effet de PH :

L'effet du pH est l'un des paramètres les plus importants, influençant sur l'adsorption. L'étude a été effectuée avec les conditions suivantes pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 11. Le pH est ajusté par des solutions de NaOH et HCl à 0,1 M, concentration du colorant C=10 mg/L, la masse de charbon m=0,2g à température ambiante.

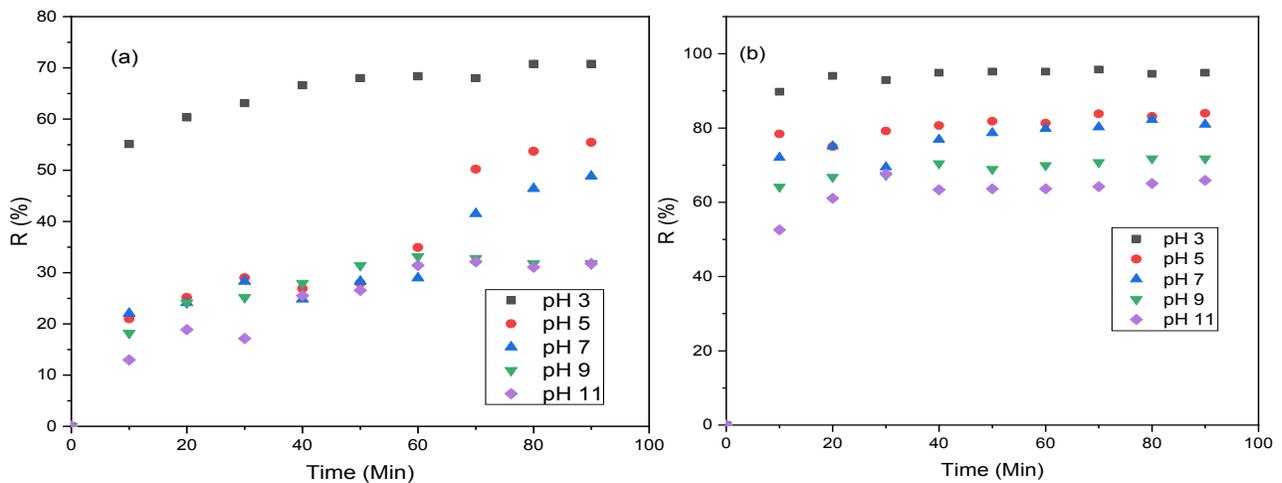


Figure III.9 : influence de pH sur l'élimination de bleu direct 71, (a) CAP, (b) CAC.

C=10 mg/L, m=0,2g de charbon actif, pH= (3, 5, 7, 9,11), T=25 C°

D'après les résultats obtenus dans les figures (III.9) nous observons une augmentation de rendement lorsque le pH diminue pour les 2 charbons avec un rendement pour CAP (pH=3 R=68.29% pH=11 R=31.53%), pour CAC (pH=3 R= 98.10% et pH=11 R=64.00%).L'évolution de rendement dans le domaine des pH étudié s'explique que la surface de charbon actif et chargé positivement fait une interaction avec les molécules de colorant anionique en solution de charge négative.[34]

Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui augmente l'interaction des ions du colorant bleu direct 71 (polluant anionique) avec les sites de l'adsorbant et favorise la formation de liaisons entre le colorant et le site actif, en raison de l'attraction électrostatique et la compétition entre les ions H^+ et le colorant anionique pour les sites d'adsorption. Par contre dans le domaine du pH plus basique, la concentration en H^+ diminue, ce qui engendre une mauvaise interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [35].

Le pH optimal où l'adsorption est maximale pour les deux charbons à pH=3 avec un rendement 68,27% (CAP) et 95,31% (CAC).

III.13.Effet de concentration :

Pour étudier les effets de la charge du colorant dans le milieu sur la capacité d'adsorption, nous avons fait varier la concentration initiale du bleu direct 71 entre 10 et 50 mg/L tout en maintenant constants les autres paramètres.

On remarque d'après les courbes présentées sur les figures (III.10) que la concentration initiale du colorant affecte clairement sa quantité adsorbée par la phase solide.

Pour la faible concentration $c=10$ mg/L l'équilibre d'adsorption est rapide alors que pour la concentration élevée $c=50$ mg/L l'adsorption est lente.

La diminution de la concentration suivie d'une augmentation d'adsorption (à 10 mg/L R% 68,02% (CAP) et 94,86% (CAC)) par contre à des concentrations plus élevées, des rendements d'adsorption plus faibles (à 50 mg/L R 37.17% (CAP) et 76.03% (CAC) ont été observés en raison de la saturation de ces sites d'adsorption [36].

La concentration initiale fournit la force motrice pour surmonter la résistance du transfert de masse de bleu direct 71 entre les phases aqueuse et solide.

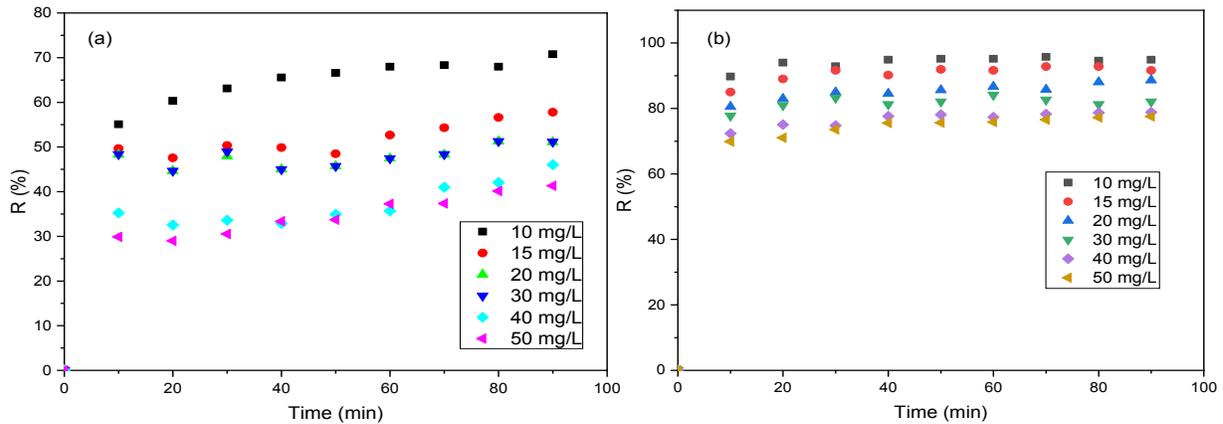


Figure III.10 : influence de la concentration de bleu direct 71 sur l'adsorption, (a) CAP, (b) CAC.

$C = (10, 15, 20, 30, 40, 50 \text{ mg/L})$, $m = 0,2 \text{ g}$ de charbon actif, $m = 0,1 \text{ mg/L}$ colorant, $\text{pH} = 3$, $T = 25 \text{ C}^\circ$

III.14. Effet de température :

La température a une influence particulière sur les phénomènes de transport ainsi que l'adsorption de l'adsorbât sur les parois des pores dépendent de la température.

Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé le rendement d'élimination du colorant sur les deux charbons pour des températures comprises entre 20 et 50°C à $\text{pH} = 3$ dans les mêmes conditions opératoires déjà citées.

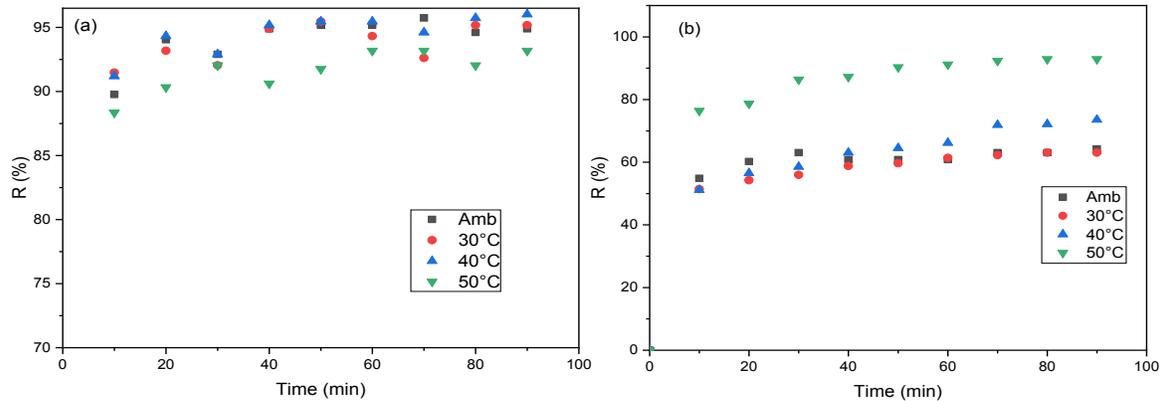


Figure III.11 : influence de la température du milieu réactionnel sur l'adsorption de bleu direct 71, (a) CAC, (b) CAP.

$C=10\text{mg/L}$, $m=0,2\text{g}$ de charbon actif, $m=0,1\text{ mg/L}$ colorant, $\text{pH}=3$, $T=(30, 40,50)\text{ C}^\circ$

D'après les résultats obtenus sur la figure (III.11) on remarque que la température influe considérablement sur le taux d'adsorption du colorant BD71 par les deux charbons. Cela montre que l'adsorption du BD 71 sur les deux charbons est favorisée avec la température, $T=50\text{ C}^\circ$ le rendement d'adsorption de colorant sur CAP est 95,48% et sur CAC à 40 C° avec un rendement 91,10%.

III.15. Isothermes d'adsorption :

La relation entre la quantité de BR 71 adsorbée par unité de poids des charbons à l'équilibre est étudiée par les modèles de Langmuir, Freundlich et les tests d'équilibre sont effectués sous des paramètres optimisés : $\text{pH}=3$, doses des charbons $0,2\text{ g/L}$, concentration de BR 71 est 10 mg/L température $25\text{ }^\circ\text{C}$ et temps de contact 60 min .

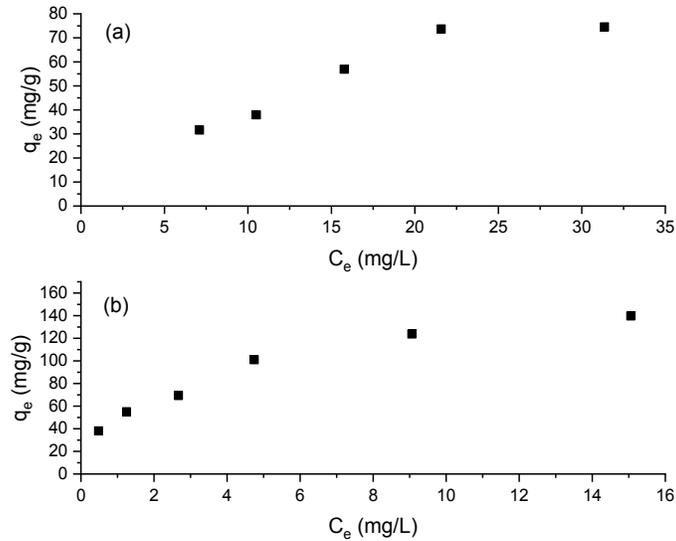


Figure III.12: Isotherme d'adsorption du bleu direct 71 sur (a) CAP, (b) CAC.

La représentation graphique d'isotherme d'adsorption de BR 71 par les charbons sont présentés dans la figure(III.12), nous constatons que le isotherme est de type I, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant(eau distillée) et le BR 71 pour occuper les sites actifs [37].

III.15.1.Modélisation des isothermes d'adsorption :

Il est important d'établir la corrélation la plus appropriée pour les courbes d'équilibre. Une isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité d'adsorbat qui est adsorbée sur l'adsorbant et la concentration d'adsorbat dissous dans le liquide à l'équilibre. Les modèles d'isotherme tels que Langmuir, Freundlich ont été utilisés pour décrire la nature d'équilibre de l'adsorption.

Les résultats de la représentation graphique dans la Figure (III.13) de chaque isotherme présenté dans letableau (III.1) qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle ainsi que le coefficient de corrélation (R^2)

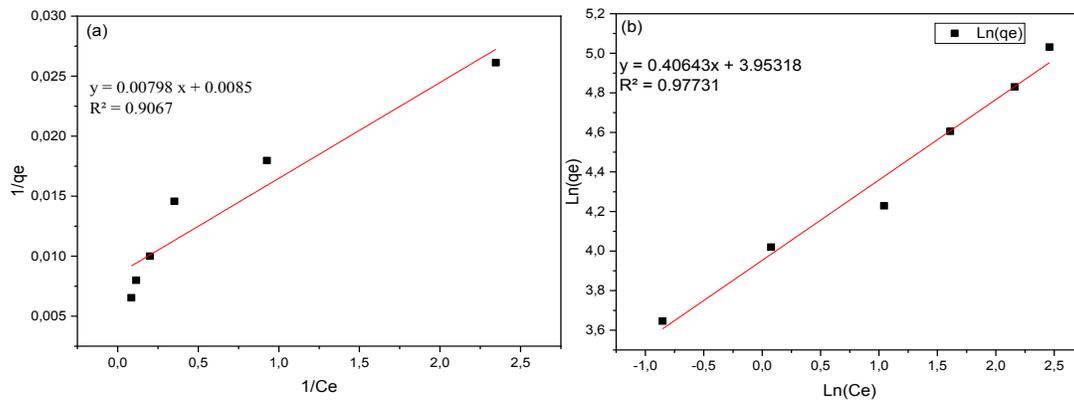


Figure III.13 : Modélisation des isothermes d’adsorption du bleu direct 71 sur CAC, (a) Isothermes de Langmuir, (b) Isothermes de Freundlich.

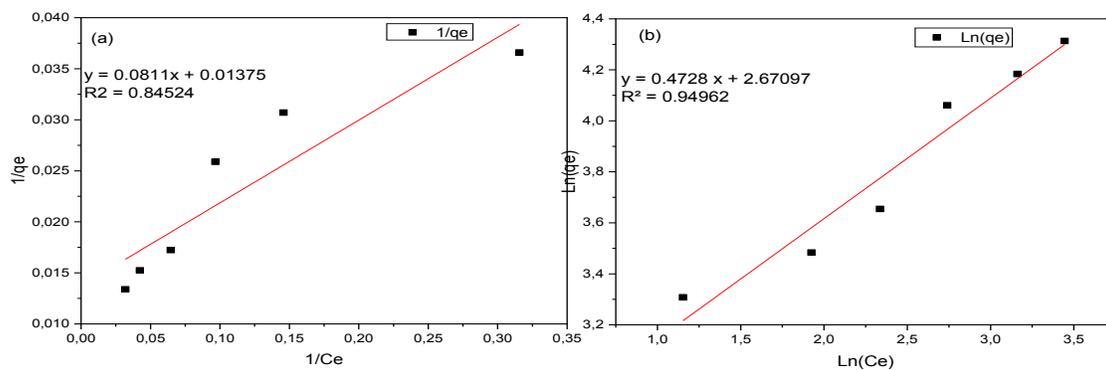


Figure III.14 : Modélisation des isothermes d’adsorption du bleu direct 71 sur CAP, (a) Isothermes de Langmuir, (b) Isothermes de Freundlich.

Tableau III.1 : les paramètres qui caractérisent les deux modèles d'adsorption

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}$			$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
CAP					
R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	1/n
0.8452	12.330	5.898	0.9496	14.453	0.472
CAC					
R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	1/n
0.9067	125.313	0.938	0.97731	52.1	0.406

Pour l'isotherme d'adsorption du BR 71 pour les deux charbons Figures (III.13) (III.14), le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux les données expérimentales, avec des coefficients de corrélation de 0.949 pour l'adsorbant CAP et 0,9777 pour CAC proche à l'unité.

D'après les résultats, nous pouvons observer que le modèle de Freundlich possède la plus grande valeur du coefficient de corrélation (R²) par rapport à l'autre isotherme (Langmuir) ce qui suggère que l'adsorption sur la surface du charbon actif est une adsorption multicouche. La valeur de la constante de Freundlich (n) indique la faisabilité du processus d'adsorption. [38]

D'après la théorie si n varie entre 2 et 10, cela explique que l'adsorption est facile.[15]

Selon notre résultats expérimentaux (n CAP =2,115 ; n CAC =2,46), Donc l'adsorption du BD 71 sur les deux charbons est facile [37].

III.16.Cinétique d'adsorption :

La modélisation de la cinétique d'adsorption de colorant bleu direct 71, aux concentrations de 10-50 mg/L pour les deux supports CAP, CAC par le modèle de pseudo-premier-ordre, pseudo deuxième ordre sont présentées sur les Figures (III.15 .16) ci-dessous :

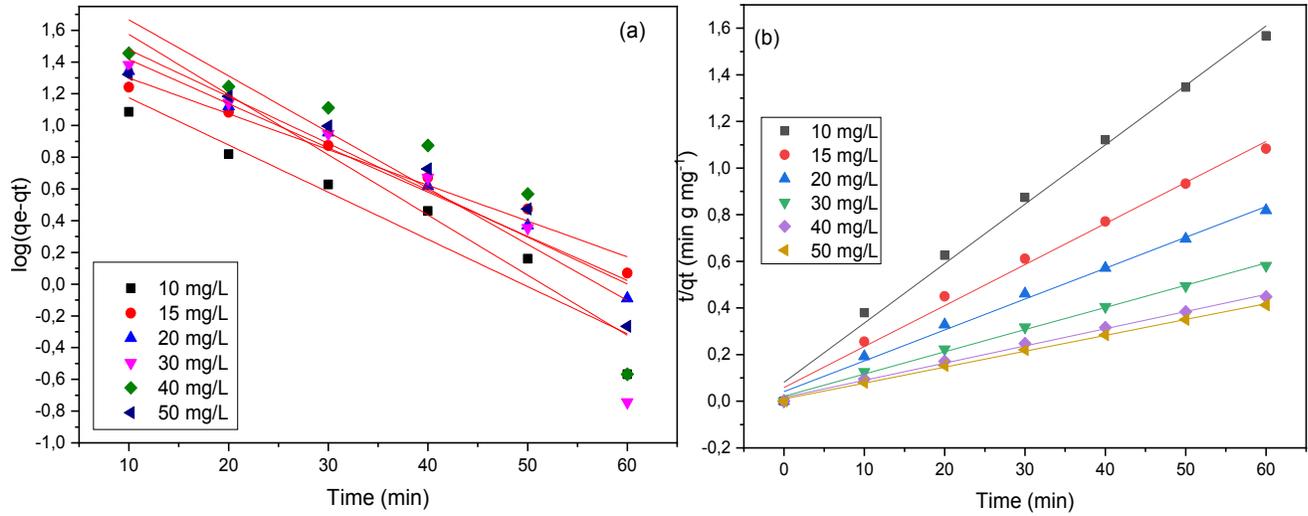


Figure III.15 : Cinétique d'adsorption du bleu direct 71 sur CAP (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre.

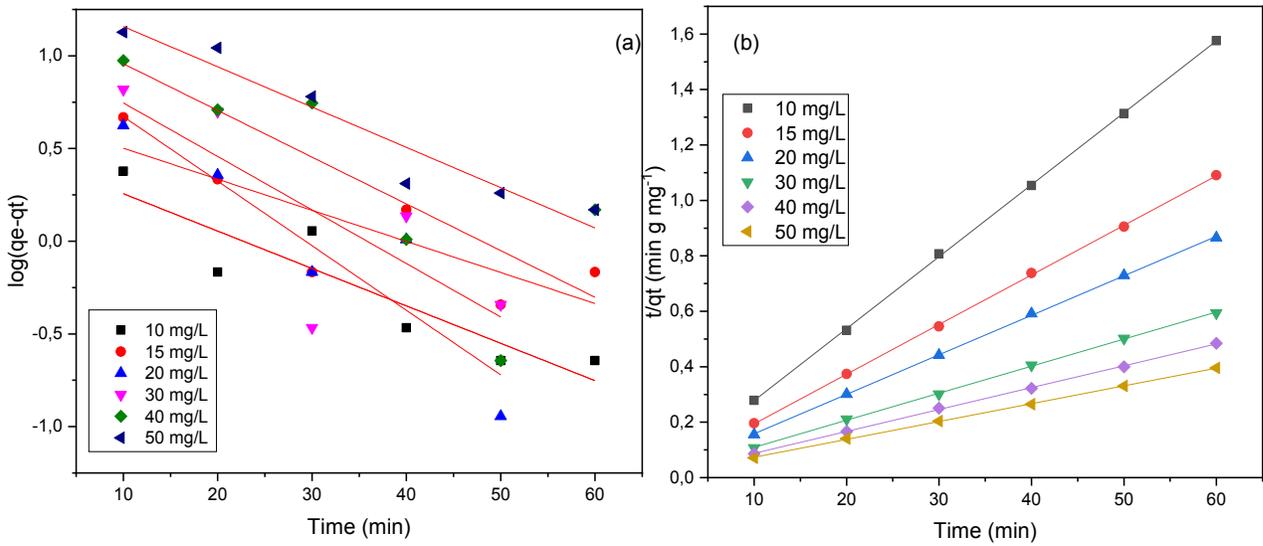


Figure III.16 : Cinétique d'adsorption du bleu direct 71 sur CAC (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre.

Tableau III.2 : représente la cinétique des deux charbons

C_0 (mg.L ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg.g ⁻¹)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-seconde ordre		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
		$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
CAP							
C(mg.L⁻¹)							
10		29,648	0,0683	0,8957	0,679	-72,932	0,9915
15		33,419	0,0518	0,9686	0,656	-103,140	0,9902
20		49,431	0,0640	0,9694	0,590	-103,113	0,9918
30		89,536	0,0872	0,8369	0,512	-100,598	0,9955
40		104,472	0,0812	0,7824	0,495	-115,386	0,9954
50		59,156	0,0679	0,8828	0,564	-106,458	0,9978
CAC							
10		2,871	0,0464	0,7956	38,550	0,0357	0,9998
15		4,672	0,0385	0,6056	55,897	0,0208	0,9997
20		10,490	0,0802	0,7955	70,175	0,0131	0,9997
30		10,831	0,0664	0,4772	102,564	0,00793	0,9995
40		16,191	0,0580	0,5181	126,582	0,00721	0,9994
50		23,744	0,0500	0,9114	155,520	0,00436	0,9996

On comparant les coefficients de détermination des deux modèles cinétiques (premier et deuxième ordre), il apparait après analyse de ces résultats Tableau (III.2) que l'élimination du colorant BD 71 est mieux décrite par le modèle du deuxième ordre ($R^2 : 0,99 ; CAP$), ($R^2 : 0,9929 ; CAC$), avec un temps de contact optimum 60 min pour une concentration initiale de colorant 10mg/l

III.16.1.La diffusion intra-particulaire :

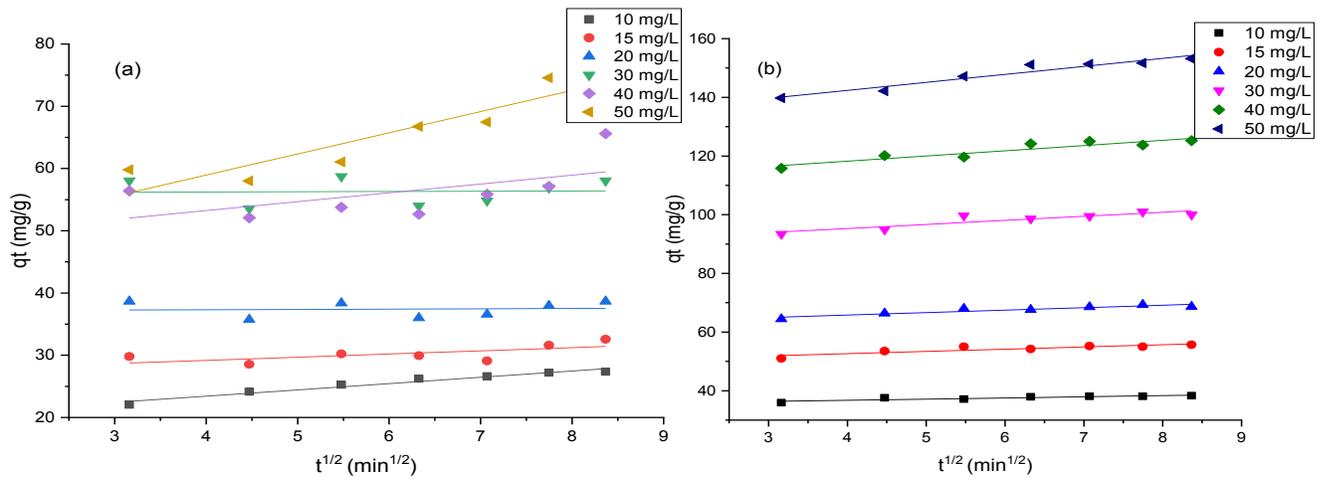


Figure III.17 : La diffusion intra-particulaire d'adsorption de BD 71 sur (a) CAP, (b) CAC

Tableau III.3 : présente la diffusion des deux charbons

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C$$

CAP					
C ₀ (mg/L)	q _{e, exp} (mg.g ⁻¹)	q _{e, cal} (mg.g ⁻¹)	K _{id} (mg/g min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	R ²
10		27,217	1,012	19,377	0,95842
15		31,090	0,510	27,138	0,45182
20		37,502	0,051	37,099	0,00564
30		56,380	0,040	56,066	0,00124
40		58,579	1,426	47,532	0,33444
50		71,678	3,399	45,342	0,85075
CAC					
10		38,235	0,394	35,176	0,78042
15		55,499	0,761	49,600	0,78873
20		68,936	0,837	62,450	0,86869
30		100,485	1,389	89,719	0,81642
40		124,902	1,772	111,170	0,86098
50		152,595	2,731	131,435	0,93196

Le modèle de diffusion intra-particulaire peut présenter une multi-linéarité.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad \text{(III.4)}$$

Où :

q_t : la quantité de colorant adsorbé au temps t.

C : L'intercepte.

k_{id} : la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

Si le tracé de Weber Morris de q_t en fonction de t^{1/2} donne une ligne droite, alors le processus d'adsorption est contrôlé par la diffusion intra-particulaire uniquement. Les valeurs de k_{id} et C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes q_t en fonction de t^{1/2} figure (III.17). Les valeurs de k ont été calculées et présentées dans le tableau (III. 3) Les valeurs de l'intercepte C tableau (III.2) donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, plus l'intercepte est grand, plus l'effet de la couche limite est important.

Les résultats de cinétiques obtenues peuvent être utilisés pour déterminer si la diffusion des particules est l'étape limitative de phénomène d'adsorption de BD71 par les deux charbons si

l'allure de la courbe de la concentration adsorbée en fonction de $t^{1/2}$ est une droite qui passe par l'origine, on dit que cette étape n'est pas limitative. Alors que les courbes présentées sur la figure (III.17) sont des droites qui ne passent pas par l'origine, cela explique que la diffusion des particules est impliquée dans le processus d'adsorption mais elle n'est pas l'étape limitative et que d'autres mécanismes sont impliqués [38].

III.17. Thermodynamique d'adsorption :

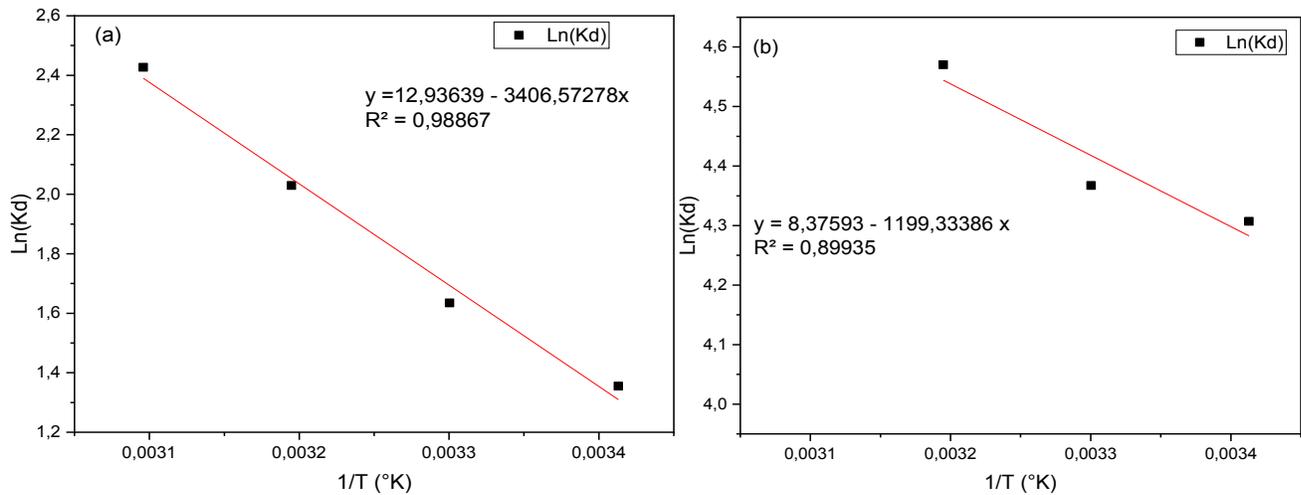


Figure III.18 : thermodynamiques d'adsorption de bleu direct 71 sur (a) CAP, (b) CAC

Tableau III.4 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu direct 71 sur CAP et CAC

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	R^2
CAP				
293	-3,190	-28,322	107,553	0,9886
303	-4,266			
313	-5,341			
323	-6,417			
CAC				
293	-30,375	-9,971	69,637	0,89935
303	-31,071			
313	-31,767			

Les paramètres thermodynamiques, notamment la variation de l'énergie libre (ΔG°) de Gibbs à partir des isothermes d'adsorption à trois températures différentes, l'enthalpie iso stérique d'adsorption (ΔH°), l'entropie iso stérique d'adsorption (ΔS°) peuvent être calculés au moyen des équations (III. 5, 6,7).

$$\Delta H^\circ = R(\ln C_2 - \ln C_1) / \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta S^\circ = R(\ln C_2 - \ln C_1) / (\ln T_2 - \ln T_1) \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (\text{III.7})$$

C : les concentrations de colorant à l'équilibre à différentes températures,

T : la température absolue

K : constante d'équilibre d'adsorption

Les valeurs négatives de (ΔG°) à différentes températures indiquent que la nature du processus d'adsorption peut être spontanée et les valeurs négatives de (ΔH°) montrent que l'adsorption est exothermique. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules de colorant sont liées aux sites actifs de la surface de charbon actif [38].

Conclusion

Les rejets des eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes d'éléments chimiques et de composés toxiques pour l'environnement et la santé : comme les colorants textiles. Les traitements de ces eaux est d'un prix très élevé et coûteux, ce qui nous pousse à la recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux absorbants moins coûteux et naturels comme l'écorce de sapin, pour voir son efficacité par rapport au charbon commercial, donc on a proposé une étude sur le colorant Bleu Direct 71 qui est présent dans les rejets industriels par le charbon préparé .l'étude de rétention de colorant est suivi par des paramètres expérimentaux . dans notre cas l'absorbance est de 99% dans un milieu acide $pH=3$ et $pH=5$ et avec des faibles concentrations notre cas $C=10$ mg/L et de température $T=40$ C° pour le CAC et 50 Pour le CAP Enfin nous avons déterminé l'allure des isothermes d'adsorption et on a trouvé que les deux Charbons sont de type I et que le modèle de Freundlich est plus crédible pour les deux supports ainsi que les valeurs de ΔG° et ΔH° montrent que le processus d'adsorption étudié est spontané et exothermique.

Bibliographie :

- [1] Emmanuel Todd - Après la démocratie –paris 2008 visité le 04/05/2022 15 :31 <https://www.toupie.org/Dictionnaire/Pollution> .
- [2] Observatoire Régional de l'Environnement Poitou-Charentes Téléport 4 Antarès Futuroscope Chasseneuil Cedex.Édition : Site financé par la Région Nouvelle-Aquitaine Edition 2005 la pollution site : www.eau-poitou-charentes.org .
- [3] pollution de l'air Publié le 27 juin 2019 <https://www.santepubliquefrance.fr/> consulté le 04/05/2022 16 :05 .
- [4] Antoine Decrouy pollution du sol, 25mars2021 www.projetecolo.com consulté le 06/05/2022.
- [5] BOEGLIN C. (1997). Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution, Techniques de l'ingénieur p9, 1-25.
- [6] Gounelle .M. 1993.relation internationale.paris.momentos Dalloz .2^e Edition
Taylor P.J.1993.political geography world economy nation state and locality. New York, Longman scientific, technical 3^eédition 360 p.
- [7] éalisation Matthieu Nivesse (d'après OIEau) Office français pour la biodiversité, Réalisation Matthieu Nivesse 2018 <https://www.eaufrance.fr/les-substances-polluantes-des-milieus-aquatique> consulté 08/05/2022 12:15
- [8]Mr Boutra belgassim thèse de doctorat sous-titre de la contribution photo catalyse hétérogène a l'élimination de polluant au milieu aqueux année 2019
- [9] NESTMANN R., (1979).the use of the nitrogen mustards in the palliative, G.R. Douglas, T.I. Macula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res39 (1979) 4412-4417.
- [10] HUNGER K., (2003).Industrialo dyes: chymistrial, propreities,applications, Edition :Wiley vc ,Book,p,43
- [11] M. Dore. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Eddition 1989 Paris.
- [12] BOLTON R et al. (1994). Aquatic and surface photochemistry ; end Lewis Publisher, 467-490
- [13] F. Stoeckli, A. Lavanchy et D. Hugi-Cleary. Dubinin's theory: a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier Ed, Elsevier Oxford, 1998, Vol. 6, p. 75-80
- [13] A. Slasli, thèse de Doctorat, (2002). Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale. Université de Neuchâtel, Suisse.

- [15] A. H. Berger et A. S. Bhowan. Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO₂ from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. Energy Procedia., 2011, Vol. 4, p. 562–567.
- [16] R.Gaboriaud. Thermodynamique, éléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. Ed., Ellipses, (1998) Paris.
- [17] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, et C. Moreno-Castilla. Adsorption of Humic Substances on Activated Carbon from Aqueous Solutions and Their Effect on the Removal of Cr (III) Ions. Langmuir., 1998, Vol. 14, p.1880-1886
- [18] CARDOT S. (1999). Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau problèmes résolus. Edition Ellipses. Livre, p, 23.
- [19] Barka N., (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat, Faculté sciences, Algérie.
- [20] N.Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate calcium hydroxyapatite et charbon actif, Diplôme de Magister, université Mouloud
- [21] JOSEPH O. (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio sorption d'effluents pollués, Ecole doctorale chimie de Lyon. Livre p, 85.
- [22] D. Ruthven, « Principles of adsorption and adsorption processes » John Wiley and Sons Inc., 1984
- [23] M. Hemati « L'adsorption Industrielle» Inp Enciacet A7
- [24] LU, J. : ETUDE COMPARATIVE SUR LES CHARBONS ACTIFS ; ENGREF OIEau - Eaudoc, <https://www.oieau.org/eaudoc/notice/Synth%C3%A8se-Technique-ETUDE-COMPARATIVE-SUR-LES-CHARBONS-ACTIFS-COMPARATIVE-STUDY-ACTIVATED>
- [23] Chauveau, R. : Modélisation multi paramètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz, <http://www.theses.fr/2014LORR0233>, (2014)
- [25] T. Wigmans, Carbon, 27, 1989, P 13-22
- [26] G.G Stavropoulos, (2006) "precursor materials suitability for super active carbons production " fuel processing technology Volume 86, Issue 11, Page 1165-1173.
- [27] ERRAIS, Emna. 2011. —Réactivité de Surface d'argiles Naturelles Etude de l'adsorption de Colorants Anioniques. thèse de doctorat université Strasbourg
- [28] Bougdah Nabil, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite », Mémoire de Magister, l'Université 20 Août 55, Skikda, (2007)

- [29] Stéphanie Marsteau « traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail» institut national de recherche et de sécurité ED4263 (2005)
- [30] Naib N. « étude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience », mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, Boumardes (,2006)
- [31] VGhodbane, L Nouri., O Hamdaoui. M, Chiha , Kinetic and equilibrium study for the sorption of Cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. *J. Hazard. Mater.*, 152: 148–158., (2008).
- [32] M. A. Zazycki, M. Godinho, D. Perondi, E. L. Foletto, G. C. Collazzo, and G. L. Dotto, “New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions,” *J. Clean. Prod.*, vol. 171, pp. 57–65, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.007.
- [33] Piyawan Leechart, Woranan Nakbanpote , Paitip Thiraventyan application of waste wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye school of bioresources and technology , king Mongkut University of technology Thonburi, bangkok 10150, thailand 6august 2007.
- [34] salim boumaza ^{1,2} akila yenounne ¹. farida Kaouah ¹. Yasmine Bouhamidi ^{1,2}. Application of *Typha angustifolia*(L) dead leaves waste as biomaterial for the removal of cationic Dye from Aqueous Solution international journal of environmental research. june 2018
- [35] E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, “The removal of heavy metal cations by natural Zeolites”, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 309–314.
- [36] Lianggui Wang. Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Department of chemistry, Lishui University, Zhejiang 323000, china.
- [37] B.H.Hameed, F.B.M.Daud. Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: *Hevea brasiliensis* seed coat, School of Chemical Engineering, Engineering Campus, Universiti Sains Malaysia, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysia, and Received 24 April 2007.
- [38] Mehmet Ugurlu, Ahmet Gürses , Metin Açıkyıldız , Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation , Department of chemistry , faculty of science and Arts , Mugla University, Mugla 48000, Turkey , 21 May 2007.

Résumé

Les rejets des eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes des éléments chimiques et des composés toxiques pour l'environnement et la santé comme les colorants textiles .les traitements de ces eaux est de prix très élevé et coûteux ce qui nous pousse à la recherche complémentaire pour la fabrication de nouveau matériau absorbant moins coûteux et naturel comme l'écorce de sapin et voir son efficacité par rapport au charbon commercial, donc on. Proposer une étude sur le colorant Bleu Direct 71 qui est présent dans les rejets industrielles par le charbon préparer .l'étude de rétention de colorant est suivi par des paramètres expérimentaux et dans notre cas l'absorbance est de 99% dans un milieu acide $pH=3$ et $pH=5$ et avec des faibles concentrations notre cas $C=10$ mg/L et de température $T=40$ C° pour le CAC et 50 Pour le CAP Enfin nous avons déterminé l'allure des isothermes d'adsorption et on a trouvé que les deux Charbons sont de type I et que le modèle de Freundlich est plus crédible pour les deux supports ainsi que les valeurs de ΔG° et ΔH° montre que le processus d'adsorption étudié est spontanée et exothermique.

Abstract

Industrial wastewater discharges contain large quantities of chemical elements and compounds that are toxic to the environment and health, such as textile dyes. The treatment of these waters is very expensive and costly which leads us to deepen the research for the manufacture of a new absorbent material less expensive and natural as the bark of fir and to see its effectiveness compared to the commercial coal, so we. Propose a study on the dye Direct Blue 71 which is present in industrial discharges by the prepared coal. The study of the retention of the dye is followed by experimental parameters and in our case the absorbance is 99% in acidic medium $pH=3$ and $pH=5$ and with low concentrations our case $C=10$ mg/L and temperature $T=40$ C° for the CAC and 50 For the CAP Finally we have determined the adsorption isotherms and found that both carbons are of type I and that the Freundlich model is more credible for both supports as well as the values of ΔG° and ΔH° shows that the adsorption process studied is spontaneous and exothermic

ملخص

تحتوي تصريفات المياه العادمة الصناعية على كميات كبيرة من العناصر والمركبات الكيميائية السامة للبيئة والصحة، مثل أصباغ النسيج. إن معالجة هذه المياه مكلفة للغاية ومكلفة مما يدفعنا إلى تعميق البحث لتصنيع مادة ماصة جديدة أقل تكلفة Direct Blue وطبيعية مثل لحاء التنوب ومعرفة فعاليتها مقارنة بالفحم التجاري، لذلك نحن. اقترح دراسة عن صبغة الموجودة في التصريفات الصناعية بالفحم المحضر. تتبع دراسة الاحتفاظ بالصبغة معلمات تجريبية وفي حالتنا تكون 71 مجم / لتر $C = 10$ ودرجة الحموضة = 5 وبتراكيزات منخفضة حالتنا $pH = 3$ الامتصاصية 99% في الوسط الحمضي أخيرًا حددنا متساوي درجة حرارة الامتصاص ووجدنا أن CAP و 50 لـ CAC درجة مئوية 40 لـ T ودرجة الحرارة يوضح ΔH° و ΔG° أكثر مصداقية لكل من الدعامات وكذلك قيم Freundlich كلا الكربونين من النوع الأول وأن نموذج أن عملية الامتزاز المدروسة عفوية وطاردة للحرارة