

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

Dépollution d'une eau usée par adsorption  
sur un déchet naturel

Présenté Par :  
Bouchebour Aya  
Benchaib Rima

Le : 22 / 06 / 2023

Jury de soutenance :

Président	:	Boubatra Mustapha	MCB	U BBA
Encadreur	:	Bounab Farida	MAA	U BBA
Co-Encadreur:		Behloul Hamza	Dr	U BBA
Examineur :		Hamla Meriem	MCB	U BBA

## Remerciements:

*Nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.*

*Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à notre encadreur « **BOUNAB FARIDA** » professeur à l'Université de Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté d'être notre encadreur et nous lui témoigne nos profondes reconnaissances pour le suivi constant et ses conseils importants dont nous avons pu profiter tout au long de cette période. Mais aussi pour sa confiance et sa grande patience pour réaliser ce projet de recherche.*

*Nous tenons à remercier notre co-encadreur « **BEHLOUL HAMZA** » pour le temps et l'intérêt qu'il a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son soutien permanent qu'il nous a témoigné nous a permis d'obtenir des riches connaissances et de conduire ce travail vers le bon sens.*

*Nos vifs remerciements à Monsieur « **BOUBATRA MUSTAPHA** », nous avoir fait l'honneur de présider ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici toute notre gratitude et nos sentiments de respect.*

*Nous tenons également à remercier Madame « **HAMLA MERIEM** », pour l'intérêt et temps qu'elle a consacrée à l'examen de ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage de notre profonde gratitude.*

*Merci à « **BELALMI A. OUAHAB** », chef du laboratoire de chimie analytique, et « **ZIANI ISSAM** » pour leur accueil au sein de leurs laboratoires.*

*Nous disons un grand merci à tous nos collègues et nos amis en particulier « **MEZAOUI MAISSA** » et « **BELAIDI MAROUA** ».*

*Un grand merci à tous qui nous ont soutenus de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.*

*« Merci, Dieu vous bénisse et vous récompensera »*



*Dédicace:*

*Tout d'abord je tiens à remercier Dieu le Tout Puissant et Miséricordieux*

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Ma chère mère et mon cher père qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.*

*A mes chères sœurs Zahra et Amani pour ses soutiens moral et leurs conseils précieux.*

*A ma chère binôme Bouchebour Aya que dieu exauce son souhait.*

*A madame Bounab Farida et à monsieur Behloul Hamza.*

*A mes amies Maïssa et Maroua je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies merci pour l'encouragement et toute l'aide qu'ont apportée durant le travail.*

*A toute ma famille aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour.*

*Des fois, les mots ne suffisent pas pour exprimer tout le bien qu'on ressent ! Juste MERCI.*

**RIMA**



*Dédicace:*

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

*Je dédie ce modeste travail à :*

*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.*

*A madame Bounab Farida à monsieur Behloul Hamza.*

*A ma chère binome Benchaib Rima que Allah exauce son souhait.*

*A mon adorable frère Walid qui est toujours à mes côtés.*

*A mes amies Maissa et Maroua je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies merci pour l'encouragement et toute l'aide qu'ont apportée durant le travail.*

*Et a toute la famille Bouchebour à 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.*

*Des fois, les mots ne suffisent pas pour exprimer tout le bien qu'on ressent ! Juste MERCI.*

**AYA**

# **Sommaire**

## Sommaire

Sommaire.....	I
Liste Des Tableaux .....	IV
Liste Des Figures.....	V
Liste des Symboles .....	VI
Introduction générale .....	1
Références.....	3

### *Chapitre I : la pollution et les colorants textiles*

Introduction .....	4
I. 1 Définition de La pollution.....	4
I. 2 Type de pollution .....	4
I. 2. 1 Pollution de l'air .....	4
I. 2. 2 La pollution du sol .....	4
I. 2. 3 La pollution de l'eau .....	5
I. 3 Principaux polluants de l'eau.....	5
I. 3. 1 Les polluants biologiques .....	5
I. 3. 2 Les polluants chimiques .....	5
I. 3. 3 Les polluants physiques .....	6
I. 4 Les différentes sources des polluants.....	6
I. 5 Les types de polluant dans l'eau .....	6
I. 6 Les colorants .....	7
I. 6. 1 Définition .....	7
I. 6. 2 Historique .....	7
I. 6. 3 Les types des colorants .....	7
I.6.3.1 Colorants naturels.....	8
I.6.3.2 Colorants synthétiques .....	8
I. 6. 4 Classification des colorants .....	8
I.6.4.1 Classification chimique .....	8

I.6.4.2 Classification tinctoriale.....	10
I. 6. 5 La toxicité des colorants.....	11
I.6.5.1 Les dangers évidents .....	11
I.6.5.1.1 Eutrophisation .....	11
I.6.5.1.2 Sous-oxygénation .....	11
I.6.5.1.3 Couleur, turbidité, odeur .....	11
I.6.5.2 Les dangers à long terme.....	12
I.6.5.2.1 Persistance .....	12
I.6.5.2.2 Bioaccumulation .....	12
I.6.5.2.3 Cancer.....	12
I.6.5.2.4 Sous-produits de chloration (SPC).....	12
I. 6. 6 Procédés de traitement des colorants textiles .....	13
I.6.6.1 Procédés chimiques .....	13
I.6.6.2 Procédés biologiques.....	13
I.6.6.3 Procédés physique .....	13
I.6.6.3.1 Filtration membranaire .....	14
I.6.6.3.2 Coagulation/floculation .....	14
I.6.6.3.3 Adsorption .....	14
<b>Références.....</b>	<b>15</b>

## **Chapitre II : L'adsorption et les différents adsorbants**

<b>Introduction .....</b>	<b>20</b>
II. 1 La définition de l'adsorption.....	20
II. 2 Les types d'adsorption .....	20
II. 2. 1 L'adsorption chimique.....	21
II. 2. 2 L'adsorption physique .....	21
II. 3 Les mécanismes d'adsorption .....	22
II. 3. 1 L'adsorption par liaison ionique ou échange d'ions.....	22
II. 3. 2 L'adsorption par liaison hydrogène .....	23
II. 3. 3 L'adsorption par les forces de Van der Waals.....	23
II. 4 L'isotherme d'adsorption .....	23

II. 4. 1	Le Concept d'isotherme d'adsorption .....	23
II. 4. 2	Classe d'isothermes d'adsorption .....	23
II. 4. 3	Les modèles d'isotherme d'adsorption.....	25
II.4.3.1	Le modèle de Langmuir .....	25
II.4.3.2	Le modèle de Freundlich .....	26
II. 4. 4	L'étude physique statistique .....	26
II. 5	La cinétique d'adsorption .....	28
II. 5. 1	Modèles basés sur la réaction .....	29
II.5.1.1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	29
II.5.1.2	Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre .....	29
II. 5. 2	Modèles basés sur la diffusion .....	30
II.5.2.1	Modèle de diffusion intra-particulaire .....	30
II. 6	Les adsorbants.....	31
II. 6. 1	Définition d'un adsorbant.....	31
II. 6. 2	Les propriétés principales d'un adsorbant.....	31
II. 6. 3	Les différents Types d'adsorbants .....	31
I.6.3.1	Les charbons actifs .....	32
I.6.3.1.1	Définition d'un charbon actif.....	32
I.6.3.1.2	Texture d'un charbon actif.....	32
I.6.3.1.3	Classification selon la porosité .....	32
<b>Références.....</b>	<b>.....</b>	<b>34</b>

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>Introduction .....</b>	<b>.....</b>	<b>38</b>
III. 1	L'adsorbat et l'adsorbant .....	38
III.1.1	L'adsorbat.....	38
III.1.2	L'adsorbant.....	39
III.1.2.1	Préparation préliminaire du précurseur .....	39
III.1.2.2	Activation avec l'acide phosphorique .....	39
III.1.2.3	Pyrolyse .....	39
III. 2	Appareillage.....	40

III. 2. 1 La spectroscopie UV-Visible.....	40
III. 3 La courbe d'étalonnage .....	41
III. 4 Les essais d'adsorption .....	42
III. 4. 1 Mode opératoire.....	42
III. 4. 2 Effet du temps de contact .....	42
III. 4. 3 Effet de pH.....	43
III. 4. 4 Modélisation des isothermes d'adsorption .....	46
III. 4. 5 Etude cinétique de l'adsorption .....	48
III. 4. 6 Diffusion intra-particulière .....	49
<b>Références.....</b>	<b>52</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>55</b>

# Liste Des Tableaux

## Liste Des Tableaux

Tableau I. 1 Principaux groupements chromophores et auxochromes .....	7
Tableau I. 2 Classification chimique des colorants. ....	9
Tableau I. 3 Classification tinctoriale des colorants. ....	10
Tableau II. 1 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	21
Tableau III. 1 Caractéristique de colorants rouge direct 79. 38	
Tableau III. 2 Les valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption. ....	45
Tableau III. 3 Les valeurs des constants et les équations de Langmuir, Freundlich et de l'analyse physique statistique. ....	47
Tableau III. 4 Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge direct 79. ....	49
Tableau III. 5 Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.....	50

# **Liste Des Figures**

## Liste Des Figures

Figure II. 1 Représentation schématique de phénomène d'adsorption. ....	20
Figure II. 2 Les types d'adsorption. ....	21
Figure II. 3 Schéma de mécanisme d'adsorption .....	22
Figure II. 4 Classement des isothermes d'adsorption d'après GILES.....	24
Figure II. 5 Adsorption d'un charbon actif. ....	33
Figure II. 6 Unité structurale de base (USB) d'un charbon actif. ....	33
Figure II. 7 Représentation schématique de la microstructure du charbon activé.....	33
Figure II. 8 Représentation de la structure poreuse de charbon actif. ....	34
Figure III. 1 La spectroscopie UV-Visible. ....	41
Figure III. 2 Courbe d'étalonnage de Rouge Direct 79 à pH=7.....	41
Figure III. 3 Effet du temps de contact (C = 10 mg/L, la masse de charbon = 0.15 g/L, temps=120 min, T° ambiante).....	43
Figure III. 4 Influence du pH sur le rendement (C = 10 mg/L, la masse de charbon = 0.15 g/L, temps =120 min, T° ambiante).....	44
Figure III. 5 Effet de la concentration de Rouge Direct 79 sur l'adsorption ( pH=3, la masse de charbon = 0.15 g/L, temps =120 min, T° ambiante).....	45
Figure III. 6 Les modèles d'isotherme non linière : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) physique statistique.....	47
Figure III. 7 Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle premier ordre. b) modèle deuxieme ordre. ....	48
Figure III. 8 Modèle cinétique de diffusion intra particulaire .....	50

# Liste des Symboles

## Liste des Symboles

**RD 79** : Rouge direct 79.

**C A** : Charbon actif.

**CAC** : Charbon actif commercial.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

$\lambda_{max}$  : Longueur d'onde maximale.

**T** : Température.

**tr.min<sup>-1</sup>** : Tour par minute.

**IR** : Infrarouge.

**UV** : Ultraviolet.

**mg/L** : Milligramme par litre.

**g/L** : Gramme Par Litre.

**J** : Joule.

**kJ** : Kilo Joule.

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Le peroxyde d'hydrogène.

**O<sub>2</sub>** : Dioxygène.

**O<sub>3</sub>** : L'ozone.

**Cl<sub>2</sub>** : Di chlore.

**NaOCl** : Hypochlorite de sodium.

**MnO<sub>4</sub>** : Permanganate de potassium.

**Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** : Dithionite de sodium.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>** : Acide phosphorique.

**HCl** : Le chlorure d'hydrogène.

**NaOH** : Hydroxyde de sodium.

**µm** : Micromètre.

**IUPAC** : Union internationale de chimie pure et appliquée.

**C.I** : Couleur index.

# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'eau est un élément essentiel à la vie ayant une importance au niveau planétaire, si son abondance est subsistante, sa qualité qui est en grand péril doit être nécessaire pour une utilisation saine par la nature et l'homme. Parmi les différents dangers qui concernent l'utilisation de l'eau, la pollution par les activités industrielles de l'homme [1].

Le terme pollution est qualifié comme étant un apport d'éléments toxiques engendrant une élévation de leur teneur dans l'eau, pouvant constituer un danger potentiel pour l'équilibre écologique et la santé publique limitant ainsi son utilisation [1].

Les effluents des industries textiles sont très chargés en colorants acides ou basiques, de sels et des adjuvants. Les colorants dissous dans l'eau deviennent difficiles à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradable [2]. Les effluents de colorants peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée [3].

Actuellement différentes méthodes ont été utilisées pour le traitement des effluents industriels ou domestiques parmi ces méthodes l'adsorption [4]. Le principe de l'adsorption est de fixer les molécules polluantes sur un matériau solide dit adsorbant. Dans la littérature, il existe beaucoup de matériaux solides (alumine activées, zéolites, argiles, résidus agricoles, tourbe, biomasse, charbon actif...) qui peuvent être utilisés pour la décoloration des eaux. Différents types d'adsorbants ont été mis en évidence dans une revue critique élaboré par Crini [5].

L'adsorption sur charbon actif est l'une des techniques les plus utilisées pour l'élimination de ces polluants, à cause de sa grande capacité de rétention due à sa grande surface spécifique [4].

L'objectif de cette étude est la dépollution d'une eau usée par adsorption sur un charbon actif préparé à partir d'écorce d'orange.

Cette étude est divisée en trois chapitres principaux :

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur la pollution (définition, types, principaux polluants, différentes sources des polluants et les types de polluant dans l'eau), et aux notions sur les colorants textiles (définition, historique, leurs classifications, les toxicités et les méthodes de traitement des colorants).

Le deuxième chapitre présente une définition de l'adsorption, les types d'adsorption, la cinétique, le mécanisme et isothermes d'adsorption. Des généralités sur les charbons actifs (définition), leurs textures, classification selon la porosité seront également traités dans ce chapitre.

Le troisième chapitre est réservé aux résultats expérimentaux d'adsorption de colorant C.I. Rouge direct 79 (RD 79) sur le charbon actif préparé à partir d'écorce d'orange.

Enfin, une conclusion générale relatant les résultats obtenus, ainsi que des perspectives scientifiques réalisables dans le but de poursuivre et de développer cette étude pour d'autres applications.

# Références

## **Références**

- [1] S. Debnath, et al, “Optimization and mechanism elucidation of the catalytic photo-degradation of the dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol blue black (NBB) by a polyaniline-coated titanium dioxide nanocomposite,” *Appl Catal B Environ* 163:330–342, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.011>,(2015).
- [2] E. Forgacs, C.Tibor, O. Gyula, “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review,” *Environment International*, 30 953-971(2004).
- [3] H.S. Rai, et al, “Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry : a review of emerging techniques with reference to biological treatment,” *Crit. Rev. Env. Sci. Technol*, 35 219–238 (2005).
- [4] G. Wu, et al, “Janus hollow polymeric hairy microspheres as efficient adsorbents and catalyst scaffolds,” *Mater. Chem. Front.* 3:922-930 DOI: 10.1039/C9QM00057G (2019).
- [5] G. Crini, “Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal,” *Bioresour, Technol*, 97 (9), 1061-1085 (2006).

# **Chapitre I**

## ***La pollution et les colorants textiles***

## **Introduction**

La pollution est un phénomène préoccupant et omniprésent dans notre société moderne, désigne la dégradation de notre environnement par l'introduction de substances ou de formes d'énergie nuisibles. Que ce soit dans l'air que nous respirons, l'eau que nous utilisons ou le sol qui nous entoure, la pollution affecte de nombreux aspects de notre quotidien. Les activités humaines, telles que l'industrie, l'agriculture intensive et la combustion des combustibles fossiles, sont souvent les principales sources de pollution. Cependant, il est important de noter que même les phénomènes naturels peuvent contribuer à la pollution de notre environnement.

### **I. 1 Définition de La pollution**

On appelle pollution une dégradation ou une altération de l'environnement, en général liée à l'activité humaine par diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques qui sont potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou qui perturbent de manière plus ou moins importante le fonctionnement naturel des écosystèmes. Outre ses effets sur la santé humaine et animale, elle peut avoir pour conséquences la migration ou l'extinction de certaines espèces qui sont incapables de s'adapter à l'évolution de leur milieu naturel [1].

### **I. 2 Type de pollution**

#### **I. 2. 1 Pollution de l'air**

On entend par pollution de l'atmosphère, l'émission dans l'atmosphère, de gaz, des fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétations, la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites [2].

#### **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 [3].

### **I. 2. 3 La pollution de l'eau :**

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [4]. La pollution de l'eau douce (par exemple par le biais de l'eutrophisation, l'acidification, et la pollution des eaux souterraines) est celle qui diminue sa pureté [5].

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques, ou biologiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques [6,7].

## **I. 3 Principaux polluants de l'eau**

### **I. 3. 1 Les polluants biologiques**

Les humains sont les plus importants pollueurs biologiques de la planète : les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable ; par conséquence l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [8]. Les bactéries présentes dans la matière organique peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et animale [9]. En outre la pollution virale de la biosphère peut aussi avoir des effets dévastateurs et selon les estimations, il y en a dix fois plus de virus sur la Terre que l'ensemble des cellules vivantes [8].

### **I. 3. 2 Les polluants chimiques**

Les industries chimiques continuent à synthétiser des milliers des substances chaque année. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants [10]. Cependant, les contaminants les plus nuisibles à la santé sont les produits chimiques d'origines naturelles qui se trouvent habituellement dans les eaux souterraines [11].

Le groupe des matières inhibitrices englobant : L'arsenic provient des pesticides, Le fluor Le sélénium, L'uranium, Le fer et le manganèse, un autre ensemble qui regroupe : l'azote organique et ammoniacal, le phosphore et les composés organohalogénés [12].

### **I. 3. 3 Les polluants physiques :**

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides) [13]. Bien que sa forme commune est la pollution thermique [14]. Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH, donc on peut citer :

- Les matières en suspension désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent.
- Les déchets solides divers (objets d'origines variés) posent des problèmes d'esthétiques.
- Les matières colorantes modifiant la transparence du milieu.
- La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses.
- Les acides et les alcalins déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles [15].

### **I. 4 Les différentes sources des polluants**

- Sources industrielles de pollution des eaux.
- Sources municipales de pollution des eaux.
- Sources agricoles de pollution des eaux.
- Sources naturelles de pollution des eaux.
- Sources de pollution des eaux pluviales [16].

### **I. 5 Les types de polluant dans l'eau :**

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes les principaux polluants aquatiques sont [16] :

- 1-Métaux lourds.
- 2-Produits pharmaceutiques.
- 3-Fluorure.
- 4-Arsenic.
- 5-Polluants émergents.
- 6-Les colorants.

## I. 6 Les colorants

### I. 6. 1 Définition

Un colorant est un composé chimique coloré. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétique, le textile etc... [17]. Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène,... etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [18].

**Tableau I. 1** Principaux groupements chromophores et auxochromes [18].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)

### I. 6. 2 Historique

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire ou ils sont naturels d'origine animale ou végétale et même extraits de minerais, jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais [19].

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture et la teinture du papier et du vêtement [20]. Au début de 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels [21].

### I. 6. 3 Les types des colorants

Il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques.

### **I.6.3.1 Colorants naturels**

Les colorants naturels sont extraits des plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits etc.) et même dans les corps d'animaux. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau [22].

### **I.6.3.2 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) [22]. Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs couleurs comparées aux colorants naturels [23].

## **I. 6. 4 Classification des colorants**

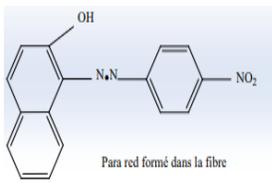
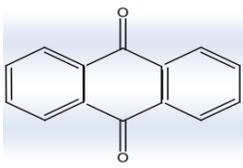
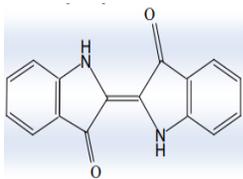
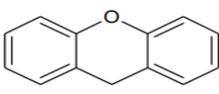
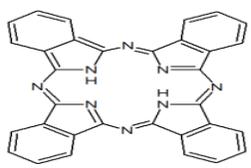
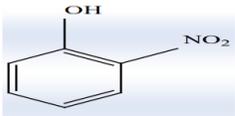
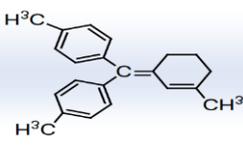
Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières [24].

On peut classer les colorants en deux catégories :

### **I.6.4.1 Classification chimique**

D'une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Sur-ce, on obtient un bon nombre de familles chimiques et qui sont principalement les suivantes :

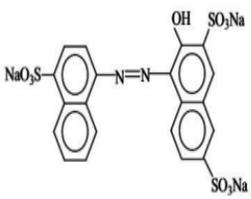
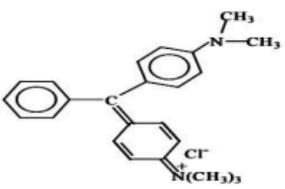
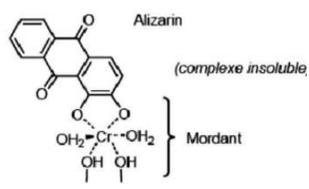
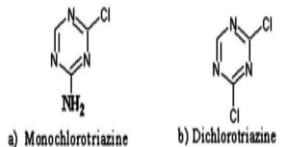
Tableau I. 2 Classification chimique des colorants.

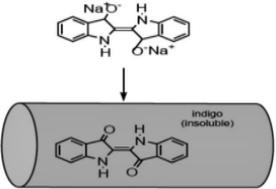
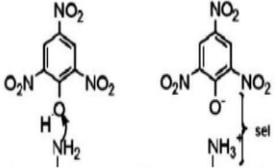
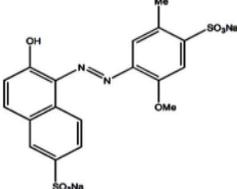
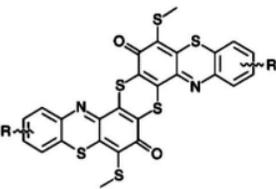
Colorants	Utilisations	Structures
<p><b>Azoïques</b> : Caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [25].</p>	-Teinture des fibres cellulosiques.	
<p><b>Anthraquinoniques</b> : Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau qu'ionique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amine [26].</p>	-Teinture de textile	
<p><b>Indigoïdes</b> : Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique), 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 [27].</p>	-Appliqués sur la fibre (Nylon, soie, laine et le coton) par un procédé de cuve.	
<p><b>Xanthènes</b> : Le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence [28].</p>	- Teinture de textile. - fongicide.	
<p><b>Phtalocyanines</b> : Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [28].</p>	- Colorants. - Pigments.	
<p><b>Nitrés et nitrosés</b> : Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].</p>	-Coloration de papier.	
<p><b>Triphénylméthanés</b> : Le triphénylméthane est un dérivé du méthane. Celui-ci est composé de trois cycles liés à un carbone central. Les colorants triphénylméthanés constituent la classe de colorants synthétiques la plus ancienne [32].</p>	- Colorants textile ( nylon , laine , sois , coton ). - Industries papetières.	

### I.6.4.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [36].

**Tableau I. 3** classification tinctoriale des colorants.

Colorants	Utilisations	Des exemples (Structures)
<p><b>Acide :</b> Ce sont des colorants très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [29].</p>	<p>-Fibres animales (laine, la soi).</p> <p>-Fibres acrylique (polyamide, nylon).</p>	
<p><b>Basique :</b> Sont reconnus pour leurs nuances brillantes et sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Cette classe de colorants porte des ions positifs (sites cationiques) capable de se lier aux sites anioniques des fibres [33].</p>	<p>-Fibres animales(laine, la soi ).</p> <p>- Fibres acrylique (polyester, nylon) [29].</p>	
<p><b>A mordant :</b> Contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, déchrome, décobalt, décuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [31].</p>	<p>-Teindre de la laine, le cuire, le soi.</p> <p>-Les fibres cellulosiques [29], [30].</p>	<p>Alizarin</p> <p>(complexe insoluble)</p>  <p>Mordant</p>
<p><b>Réactifs :</b> Ils se caractérisent par une fixation de type covalente à la fibre (réaction chimique covalente entre le colorant et les groupements hydroxyles réactifs de la cellulose), ce qui leur apporte une très bonne tenue lors des lavages ménagers [30].</p>	<p>-Fibres cellulosiques.</p> <p>-Teinture du coton, la laine, polyamide.</p>	 <p>a) Monochlorotriazine      b) Dichlorotriazine</p>

<p><b>Cuve :</b> Insolubles qui doit être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation [29].</p>	<p>-Fibres cellulosiques. -Fibres animales. -Fibres synthétiques [30].</p>	
<p><b>Direct :</b> Des colorants anioniques solubles dans l'eau qui se caractérisent par de longues structures moléculaires planes permettant aux molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine coton... les molécules de colorant étant maintenues en place par des forces de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes [34].</p>	<p>-Fibres cellulosiques [30].</p>	
<p><b>Dispersé :</b> Les colorants dispersés appelés aussi Plast solubles sont très peu soluble dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [35].</p>	<p>-Fibres synthétiques (polyester, polyamides) . -Fibres artificielles [30].</p>	
<p><b>Soufre :</b> Insolubles dans l'eau, dont la formule chimique n'est pas toujours connue avec précision, Ils conviennent parfaitement aux coloris ternes et foncés. Cette classe de colorants se caractérise par une faible solidité à la lumière dans le cas des nuances claires. Ils présentent l'avantage d'être très peu onéreux par rapport aux autres classes de colorants[30].</p>	<p>-Teindre les fibres cellulosiques.</p>	

## I. 6. 5 La toxicité des colorants

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

### I.6.5.1 Les dangers évidents

#### I.6.5.1.1 Eutrophisation

L'eutrophisation des milieux aquatiques est provoquée par l'augmentation de la concentration des nitrates et des phosphates dans le milieu. La dégradation des colorants sous

l'action des microorganismes produit des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable [37].

#### **I.6.5.1.2 Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [38].

#### **I.6.5.1.3 Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales. Willmott et al, ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [39].

### **I.6.5.2 Les dangers à long terme**

#### **I.6.5.2.1 Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [40].

#### **I.6.5.2.2 Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule [41]. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [42].

### **I.6.5.2.3 Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [43]. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [44], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [45].

### **I.6.5.2.4 Sous-produits de chloration (SPC)**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM), dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de  $\text{mg.L}^{-1}$  [46]. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [47].

## **I. 6. 6 Procédés de traitement des colorants textiles**

### **I.6.6.1 Procédés chimiques**

Ces procédés s'appliquent aux colorants en faible concentration et qui résistent aux traitements de biodégradation [48]. L'oxydation et la réduction sont les méthodes chimiques les plus connues. Les réactifs les plus utilisés pour le traitement d'oxydation sont  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{NaOCl}$  et  $\text{MnO}_4$ , et pour la réduction, le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  [49]. L'oxydation chimique conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants, et les colorants dispersés. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [50].

### **I.6.6.2 Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants [51]. Des recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par des cultures des bactéries, des fungi et des algues. Par ailleurs, le traitement biologique pour la dégradation des effluents textiles peut être aérobie, anaérobie ou combiné selon le type de micro-organisme utilisé [52, 53].

### **I.6.6.3 Procédés physiques**

#### **I.6.6.3.1 Filtration membranaire**

Les différentes techniques de filtration peuvent être appliquées comme procédés principaux ou après traitement pour la séparation et la purification des effluents colorés [54].

#### **I.6.6.3.2 Coagulation/floculation**

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever davantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique [55]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui avec les polluants organiques forme des floccs. Ces floccs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [56].

#### **I.6.6.3.3 Adsorption**

L'adsorption est l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide ou d'un liquide, soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface adsorbant est l'adsorbant [57,58]. Il est compréhensible que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle, et donc l'énergie interne du système, sa concentration dans la couche superficielle soit plus élevée que dans la solution elle-même.

Il existe quatre paramètres remarquables :

- L'adsorbant : un facteur de purification qui élimine les impuretés.
- La molécule à adsorber : les molécules polluantes.
- L'eau à traiter : échantillon qui prend les molécules polluantes.
- La surface spécifique des matériaux : les solides dans les milieux naturels.

(Argile, silice, ...) possèdent des surfaces spécifiques variables [59, 60].

# Références

## Références

- [1] Pierre Tourev 2006: Pierre Tourev , France , le site a été créé en 2006 <http://www.toupie.org>
- [2] Journal officiel de la République Algérienne, Loi n°83-03 du 5 février 1983, “relative à la protection de l’environnement, ” Journal Officielle, p 250, (1983).
- [3] Antoine Decrouy pollution du sol, 25 mars 202, [www.projetecolo.com](http://www.projetecolo.com) consulté le 06/05/2022.
- [4] S. George Philander, “Encyclopedia of Global Warming and Climate Change,” Vols 1-3, Nsihak Benson, (2008).
- [5] C. Park, “A Dictionary of Environment and Conservation,” Oxford University Press, (2007).
- [6] S. Rezaei, et al, “Ceramic membrane performance in microfiltration of oily, ” Waste water. Desalination. 265: 222-228. (2011).
- [7] K.O, Agenson, Oh. Jeong-Ik, T. Urase, “Retention of a widevariety of organic pollutants by différent nano filtration/reverse osmosis membranes : controlling parameters of process, Journal of Membrane Science 225, ” vol 1-2, p 91-103, (2003).
- [8] J. T Trevors et Saier Jr M. H, “Regulation of Pollution,” Water Air Soil Pollution.
- [9] C. Buriks, “pollution of the natural environment,” The Oxford Companion to the Earth. Ed. Paul Hancock and Brian J. Skinner. Oxford University Press. Oxford Reference Online.OxfordUniversityPress.<http://0www.oxfordreference.com.edlis.ied.edu.hk/views/ENTRY>, (2007).
- [10] A. Aguilera, et al, “Extraction of extracellular polymeric substances from extreme acidic microbial biofilms, ” Application Microbiol Biotechnology 78:1079–1088, (2007).
- [11] M. Roberts Stephen et al, “Relative oral bioavailability of arsenic from contaminated soils measured in the cynomolgus monkey,” Toxicological sciences. 95 (1) : 281–288, (2007).
- [12] F. John et J.Mark Nieuwenhuijsen, “Impact of environmental pollution on health: balancing risk : Contaminants in drinking water,” British Medical Bulletin, 68: 199–208, (2003).
- [13] C. E Boyd. “Chemecal analyse of some vascular aquaic plants,”. P.50, (1970).
- [14] N. Benson. “Encyclopedia of Global Warming and Climate Change,” Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. CA: Sage Publications Inc .3 :813-817, (2008).
- [15] K. Emilian, “Trainement des pollutions industrielles, ” Dunod, Paris. P23, (2004).

- [16] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, "Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water," *Trends in Analytical Chemistry* 22, 685–696, (2003).
- [17] E. A. Clarke, R. Anliker, "Organic dyes and pigments, in *Anthropogenic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg," p : 181-215, (1980).
- [18] A. Auta, B. H. Hameed, "Chitosan–clay composite as highly effective and lowcost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue," *Chemical Engineering Journal*, 237, p : 352–361, (2014).
- [19] M. R. Christie, *Color Chemistry, "A Brief Historical Perspective,"* RSC, (2007).
- [20] R. Perrin, S. J. Pierre, *chimie industrielle 2<sup>ème</sup> édition*, (1999).
- [21] A. Welham, "The theory of dyeing (and the secret of life)," *J. Soc. Dyers Colour*, 116, p:140-143, (2000).
- [22] M. Dore, "chimie des oxydants et traitement des eaux," Paris, 1989.
- [23] G. Simont, "Guides des techniques de l'ennoblissement textile, *Industrie textile*," 1982.
- [24] H. S. Rai, et al, "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment," *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35 219–238, (2005).
- [25] B. Bestali, D. moussa, A. Addou, J. L. Brisset, *eur. Phys. J. appl. Phys.* 4 p 171-179, (1998).
- [26] J. L. Brisset, N. Dubreuil, J. Lelievre, *pol. J. appl. chem*, XXXIX, z4 p557-571, (1998).
- [27] E. Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques," Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, (2004).
- [28] <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3-rseau5004724/1006453ar/>.
- [29] S. Hammami, "Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels," Thèse de doctorat, Uni El Manar Faculté des Sciences de Tunis, P9, (2008).
- [30] <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-chimiques-des-solvants-et-produits-42337210/colorants-pour-les-materiaux-textiles-k350/types-de-colorants-textiles-k350v2niv10003.html>, 10/02/2023 15:24, 12/03/2023.
- [31] C. Galindo, P. Jacques, A. J. Kalt, *Photochem. Photobiol.*, A. Chem, 141, p:47-56, (2001).

- [32] S. Moumenine, "Élimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chèneven combinaison avec un désinfectant," Thèse de doctorat, l'université de Tlemcen, (2011).
- [33] K. T Chung, C. E Cerniglia, "Mutagenicity of azo dyes: Structure-activity relationships," *Mutat, Res.* 277: 201-220, (1992).
- [34] D. Reguardati, S. Barthe, "Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico – chimiques," *La garance des teinturiers*, (2012).
- [35] K. Venkataraman, "The analytical chemistry of synthetic dyes, National Chemistry Laboratory," Poona, India ISBN 0-471-90575-5, (1901).
- [36] E. G Solozhenko, N. M Soboleva, V. V Goncharuk, "Decolorization of azodye solutions by Fenton'soxidation," *Water Res*, 29, (1995).
- [37] I. Gulkaya, G. A Surucu, F. B Dilek, "Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater," *J. Hazardous Materials*, 136, p : 763-769, (2006).
- [38] S. E Manahan, "Environmental chemistry," 6ème Ed, U.S.A. : Lewis publisher, (1994).
- [39] N. J Willmott, J. T Guthrie, G. Nelson, "The biotechnology approach to colour removal from textile effluent," *JSDC*, 114, p : 38-41, (1998).
- [40] U. Pagga, D. Brown, "The degradation of dyestuffs part II : behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests," *Chemosphere*, 15, 4, p : 479-491, (1986).
- [41] R. Ganesh, "Fate of azodye insludges," *Th : Chim.*: Virginia Polytechnic Institute and State University, p :193, (1992).
- [42] M. Brown, S. Devito, "Critical review in Environ," *Sc. Techn*, 12(3) p: 405-414, (1993).
- [43] S. J Culp, F. A Beland, R. H Heflich, *Mutation research (506/507)*, p : 55-63, (2002).
- [44] Santé Canada, "Chloration de l'eau, votre santé et vous," (1999).
- [45] Santé Canada, "Sous-produits de désinfection (SPCD)," Groupe de travail sur les SPCD, (1999).
- [46] C. Mills, et al, "rapport d'un groupe d'experts," *Maladie chronique au Canada*, 19, p : 3, (1998).
- [47] E. Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques," Thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, (2004).

- [48] Z. Carmen, S. Daniela, “Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update,” Edition Dr. Tomasz Puzyn, 55-87, (2012).
- [49] L. Singh, V.P Singh, “Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland,” 187-204, (2015).
- [50] L. Pereira, M. Alves, “ Dyes: Environmental Impact and Remediation, Environmental Protection Strategies for Sustainable Development, Strategies for Sustainability,” Chapter 4, Springer Science Business Media B.V, 111-162, (2012).
- [51] T. Zimmermann, F. Gasser, H. G Kulla, “Leisinger, Comparison of two bacterial azoreductases acquired during adaptation to growth on azo dyes,” Archives of Microbiology, 138, 37-43, (1984).
- [52] Y. Anjaneyulu, N. S Chary, D. S Suman Raj, “Decolourization of industrial effluents - available methods and emerging technologies, ” a review, Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 4, 245–273, (2005).
- [53] F. M Drumond Chequer, “Textile Dyes : Dyeing Process and Environmental Impact,” Chapter 6. Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing, 151-176, (2013).
- [54] Y. M Slokar, A. M Le Marechal, “Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments,” 37(4) 335-356, (1998).
- [55] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, “Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresources Technology,” 77, 247–255, (2001).
- [56] P. Monash, G. Pugazhenti, “Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution using mesoporous materials synthesized at room temperature,” Adsorption, 15, 390– 405, (2009).
- [57] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, “Textile Dyeing Wastewater Treatment. Advances in Treating Textile Effluent,” Edition Prof. Peter Hauser, In Tech 91-116, (2011).

- [58] C. N Chang, J. G Lin, A. C Chao, C. S Liu, “Modified Nernst model for on-line control of the chemical oxidation decoloring process,” *Water Science Technology*, 34, 151–157, (1996).
- [59] P. P Vijaya, S. Sandhya, “Decolorization and Complete Degradation of Methyl Red by a Mixed Culture,” *The Environmentalist*, 23, 145–149, (2003).
- [60] E. Koller, *Génie chimique*, L. Robert, *Techniques de l’ingénieur – Génie des procédés*, Adsorption. D. M Ruthven, “Principles of adsorption and adsorption process,” John Wiley, p 397, (1984).

## **Chapitre II**

### ***L'adsorption et les différents adsorbants***

## Introduction

L'adsorption est un processus fondamental dans les sciences des matériaux et la chimie, désigne l'adhérence sélective de molécules ou d'espèces chimiques à la surface d'un matériau solide ou liquide. Cette interaction peut être due à des forces d'attraction physiques ou chimiques entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. L'adsorption joue un rôle crucial dans de nombreux domaines, tels que la purification de l'eau, l'élimination des polluants, la séparation des composés chimiques et même la capture du dioxyde de carbone.

### II. 1 La définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée de molécules adsorbées est appelée « **soluté** » ou « **adsorbat** » et le solide est nommé « **adsorbant** ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau des pores et des cavités à l'intérieur de l'adsorbant [1].

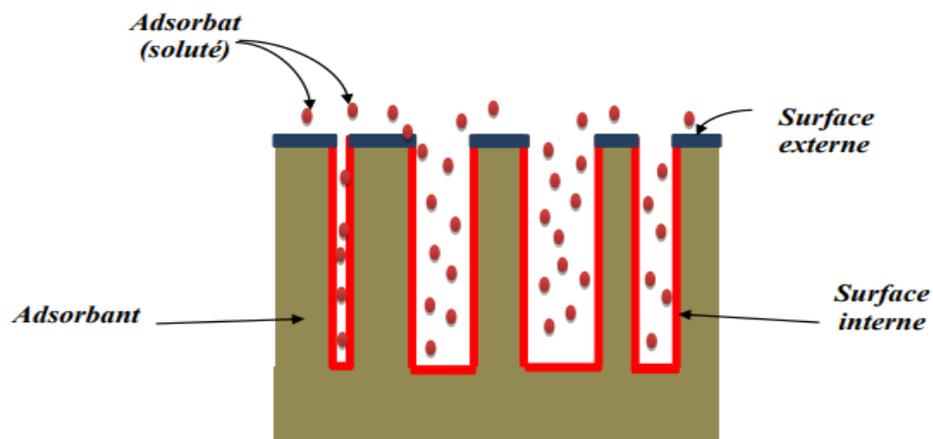


Figure II. 1. Représentation schématique de phénomène d'adsorption [1].

### II. 2 Les types d'adsorption

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique « physisorption » et l'adsorption chimique « chimisorption » [1].

### II. 2. 1 L'adsorption chimique

Dite chimisorption, est un phénomène irréversible dû à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées [2].

### II. 2. 2 L'adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, elle est réversible et peu spécifique, L'adsorption physiques est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [2].

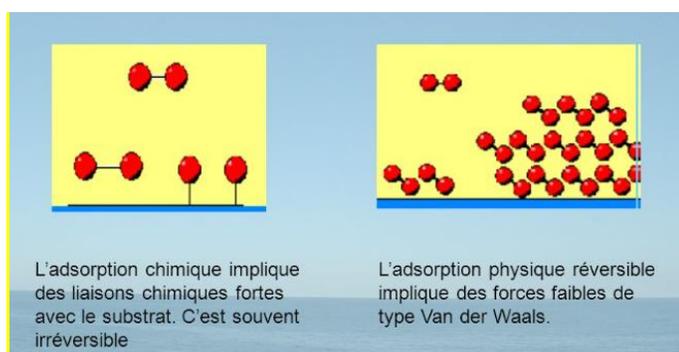


Figure II. 2. Les types d'adsorption [3].

Tableau II. 1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 80$ [KJ/mol].	$> 80$ [KJ/mol].
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

### II. 3 Les mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ( $> 80 \text{ [kJ. mol}^{-1}\text{]}$ ) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
- ✓ liaisons de faibles énergies ( $< 80 \text{ [kJ. mol}^{-1}\text{]}$ ): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène [5].

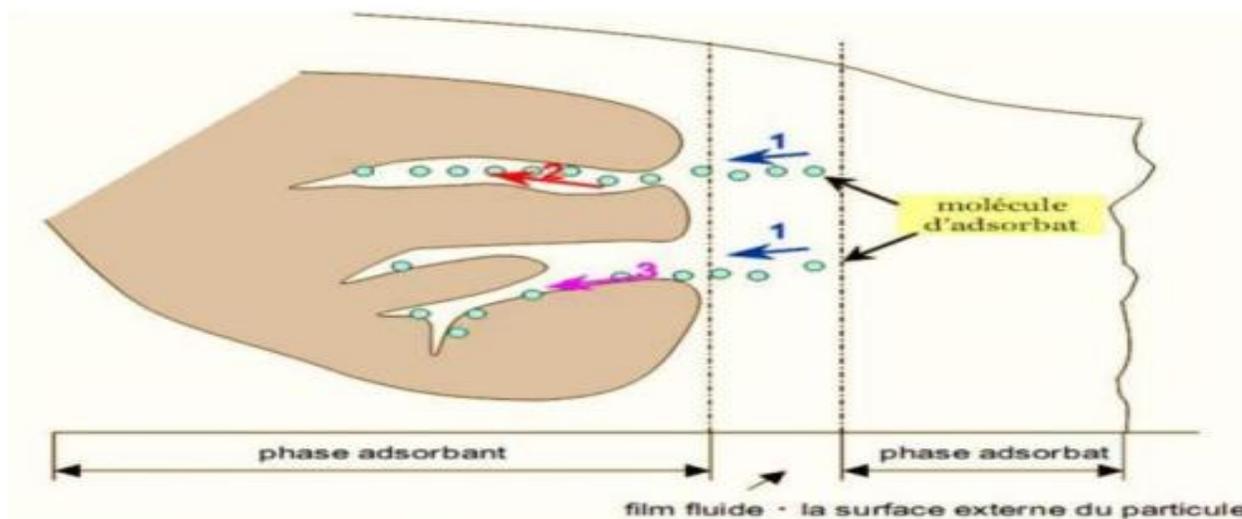


Figure II. 3. Schéma du mécanisme d'adsorption [5].

Sur la base de ces liaisons, trois mécanismes principaux peuvent être distingués [6] :

#### II. 3. 1 L'adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives [6].

### II. 3. 2 L'adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbées, bien qu'il y a une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption [6].

### II. 3. 3 L'adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'ajoute à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important [6].

## II. 4 L'isotherme d'adsorption

### II. 4. 1 Le concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, lesquelles sont obtenues à partir des expériences [7]. Elles permettent essentiellement :

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

Cependant, les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux [7].

### II. 4. 2 Classe d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été classées par GILES en quatre principales classes : C, S, L et H, pour différents solutés à solubilité limitée (**Figure II.4**) [8] :

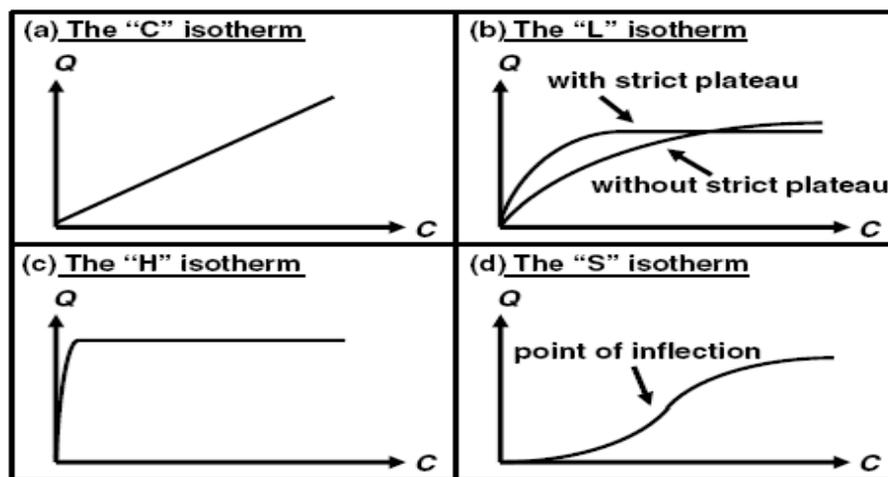


Figure II. 4. Classement des isothermes d'adsorption d'après GILES [8].

➤ **Type C dite de « partition constante » :**

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant [9].

➤ **Type S dite de « sigmoïdale » :**

Lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement, et l'adsorption du solvant est appréciable, du fait que l'adsorption devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif ; les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée verticalement [9].

➤ **Type L dite de « Langmuir » :**

Les courbes de type L (dites de Langmuir) sont les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ce comportement est rencontré dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat [9].

➤ **Type H dite de « haute affinité » :**

S'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échange d'ions. L'adsorption initiale du soluté dans les pores, produit vraisemblablement, une dilatation de ceux-ci, ce qui permet à d'autres molécules de pénétrer [9].

## II. 4. 3 Les modèles d'isotherme d'adsorption

### II.4.3.1 Le modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant, C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins [10].

L'isotherme de Langmuir, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- a) Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du solide.
- b) Chacun des sites peut adsorber une seule molécule, et par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée.
- c) Chacun de ces sites a la même affinité pour un certain soluté (surface d'adsorption énergétiquement homogène).
- d) Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [11] :

$$q_e = \frac{q_m k_1 c_e}{1 + k_1 c_e} \quad (\text{II.1})$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [11] :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_1} + \frac{c_e}{q_m} \quad (\text{II.2})$$

**Ou :**

**$C_e$  :** Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (**mg/L**).

**$q_e$  :** Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (**mg/g**).

$K_l$  : Constante correspond à l'énergie d'adsorption.

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

#### II.4.3.2 Le modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Ce modèle est décrit par [12] :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Sachant que :

$q_e$  : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (**mg/g**).

$C_{eq}$  : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (**mg/L**).

$K_f$  : la constante de Freundlich .

$n$  : paramètre énergétique de Freundlich.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (\text{II.4})$$

Où :

$\frac{1}{n}$  Est la pente de la droite  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  et  $\ln K_f$  est l'ordonnée à l'origine. La Constante  $\frac{1}{n}$  donne une indication sur l'intensité de l'adsorption, et selon Hamdaoui et al. Elle est favorable quand  $\frac{1}{n}$  est compris entre 2 et 10, modérée pour  $\frac{1}{n}$  compris entre 2 et 1, faible pour  $\frac{1}{n}$  inférieur à 1 et linéaire quand cette constante tend vers 1 [12].

#### II. 4. 4 L'étude physique statistique

Les modèles traditionnels de Langmuir et Freundlich donnent des interprétations phénoménologiques limitées. Par ailleurs, pour approfondir l'explication du comportement et de l'évolution des systèmes physiques comportant un grand nombre de particules (systèmes macroscopiques) à partir des caractéristiques de leurs constituants microscopiques (atomes, molécules, ions, ...) nous avons adopté une approche de la physique statistique.

La théorie de la physique statistique est le domaine de la physique (basé sur la théorie des probabilités et des statistiques) qui peut être utilisé pour relier les propriétés microscopiques des atomes et des molécules aux propriétés macroscopiques des matériaux. Les valeurs estimées des paramètres du modèle physique représentent la clé pour comprendre le mécanisme d'adsorption.

Théoriquement, les équations d'adsorption classiques peuvent être utilisées pour la modélisation mathématique des systèmes d'adsorption, mais leur base limitée n'a pas permis d'interpréter de manière significative le mécanisme d'adsorption. A titre d'exemple Le modèle de Langmuir [13] est développé en considérant qu'une particule ne peut interagir qu'avec un seul site adsorbant sans tenir compte des facteurs externe. En général, cette hypothèse a conduit à des conclusions scientifiques erronées. Au contraire, les modèles de physique statistique corrigent cette hypothèse en introduisant un paramètre défini par le nombre de particules adsorbées par site d'adsorption ; il est noté en général par "n". Cette correction peut simplement fournir des interprétations utiles concernant le mécanisme d'adsorption. Sur la base des profils d'isothermes d'adsorption, les modèles de physique statistique peuvent suggérer diverses énergies qui sont liées à différents groupes fonctionnels de la surface de l'adsorbant, contrairement aux équations traditionnelles de Langmuir [13] ou de Freundlich [14]. Dans le même sens, les modèles de physique statistique permettent d'estimer le nombre total de couches formées à toutes les températures de réaction [15, 16,17].

Un ensemble de nouveaux modèles d'adsorption basés sur la théorie de la physique statistique ont été développé en supposant les hypothèses suivantes [18, 19] :

- les adsorbats dissous étaient présents dans une solution diluée considérée comme une solution idéale du point de vue thermodynamique,
- les interactions mutuelles entre les molécules et le solvant (c'est-à-dire l'eau) étaient négligées.

Le modèle monocouche de physique statistique a été utilisée pour ajuster les données d'équilibre et pour estimer certains paramètres physicochimiques à l'aide des équations [20]:

$$q_e = \frac{n \times N_m}{1 + \left(\frac{c_{1/2}}{c_e}\right)} \quad (\text{II.5})$$

Avec [21] :

- $n$  = est le nombre de molécules adsorbées par site,
- $c_{1/2}$  (mg/L) = est la concentration à demi-saturation,
- $N_m$  (mg/g) = est la densité de sites récepteurs,
- $q_e$  (mg/g) = est la quantité adsorbée,
- $c_e$  (mg/L) = est la concentration à l'équilibre.

Pour les systèmes solides-liquides, l'énergie d'adsorption qui caractérise les interactions entre les adsorbats et la surface de l'adsorbant peut être exprimée par l'équation suivante [22].

$$C_1 = C_s \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (\text{II.6})$$

Où  $\Delta E_a$  est l'énergie molaire d'adsorption ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $C_s$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) est la solubilité du colorant,  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ), et  $T$  est la température ( $^{\circ}\text{K}$ ).

En supposant que la surface de l'adsorbant est parallèle aux molécules adsorbées ( $n < 1$ ), on définit le nombre de fixation :

$$n' = \frac{1}{n} \quad (\text{II.7})$$

$n'$  : est le nombre de sites occupés par une molécule.

Il faut noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation  $N_{\text{sat}}$  peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de  $n$  et  $N_m$  [23, 24] :

$$N_{\text{sat}} = n N_M \quad (\text{II.8})$$

## II. 5 La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à la mise en équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et

le mode de transfert entre le deux phases liquide et solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été développés pour décrire la cinétique d'adsorption et pour spécifier la nature des interactions à l'interface solide-liquide.

Dans le présent travail, trois modèles cinétiques ont été sélectionnés pour étudier le comportement cinétique des polluants à la surface des argiles, à savoir le modèle cinétique pseudo premier ordre, le modèle cinétique pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire [25].

## II. 5. 1 Modèles basés sur la réaction

### II.5.1.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.9})$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption en (mg/g) à l'équilibre et au temps  $t$ .  $k_1$  est la constante de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1}$ ) ; Après intégration de l'équation (II.9) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales [25,26].

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant  $t$  en (mg/g).

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante de vitesse  $K_1$  peuvent être obtenues à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine [26].

### II.5.1.2 Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible [26].

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - qt)^2 \quad (\text{II.11})$$

Où :

$q_e$  et  $q_t$  représentent la capacité d'adsorption en (**mg/g**) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement.  $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption (**g/mg.mn**). Après intégration de l'équation (II.11) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante [27,28] :

$$\frac{1}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.12})$$

La quantité adsorbée  $q_e$  et la constante de vitesse  $K_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe  $t/q$  en fonction de  $t$  [28].

## II. 5. 2 Modèles basés sur la diffusion

### II.5.2.1 Modèle de diffusion intra-particulaire

C'est un modèle proposé par Weber et Morris portant sur l'adsorption des composés aromatiques simples sur charbon actif. L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [29] :

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [29]:

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{II.12})$$

où :

$q_t$  est la capacité d'adsorption à l'instant  $t$  (**mg. g<sup>-1</sup>**) d'adsorbant.

$K_{int}$  est la constante de la diffusion intra-particule (**mg. g<sup>-1</sup>**) unité de temps<sup>-1/2</sup> à un instant  $t$  donné et  $C$  est un paramètre de l'équation de Weber et Morris (**mg. g<sup>-1</sup>**) [29].

La courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes :

- la première est légèrement concave, attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée).

- la deuxième est linéaire, où l'adsorption est contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particulaire (adsorption graduelle).
- la troisième est un plateau qui correspond à l'équilibre.
- La constante  $k_{int}$  est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle [29,30].

## II. 6 Les adsorbants

### II. 6. 1 Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes de 100 ( $m^2/g$ ) et jusqu'à ou plus de 1000 ( $m^2/g$ ) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [31].

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des pores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, est donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [32].

### II. 6. 2 Les propriétés principales d'un adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [33].

### II. 6. 3 Les différents Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle. Les adsorbants les plus connues sont les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées, les argiles et les charbons actifs [34].

### II.6.3.1 Les charbons actifs

#### II.6.3.1.1 Définition

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il existe trois formes principales de charbon actif, en grain, en poudre et en fibre. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération. Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles [35]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse [36].

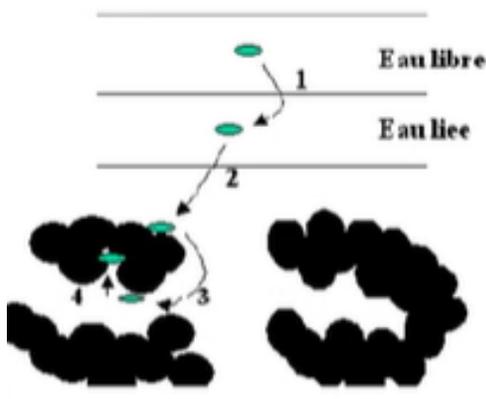
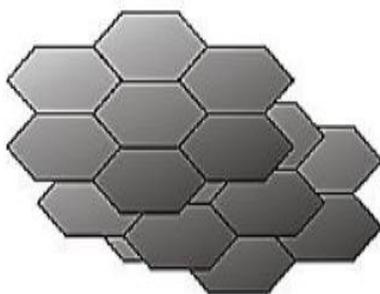


Figure II. 5. Adsorption d'un charbon actif [35].

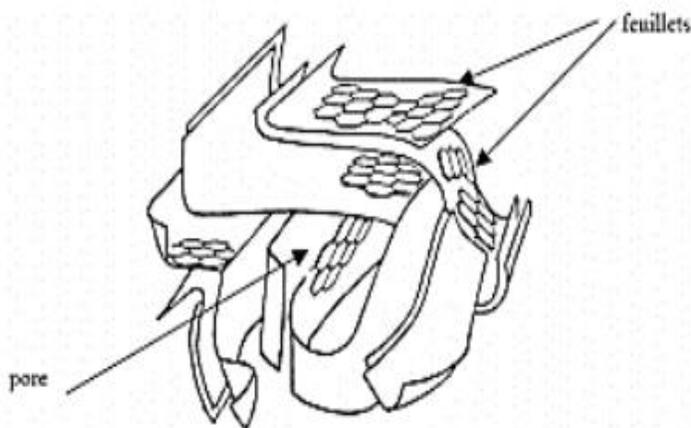
#### II.6.3.1.2 La texture du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de noyaux aromatiques pour former

une structure condensée des feuillets graphitiques, disposés de manière irrégulière les uns par rapport aux autres (**Figure II.6**). Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des dépôts des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces pores. Ces interstices sont à l'origine de la structure poreuse primaire des charbons actifs (**Figure II.7**) [37].



**Figure II. 6.** Unité structurale de base (USB) d'un charbon actif [37].

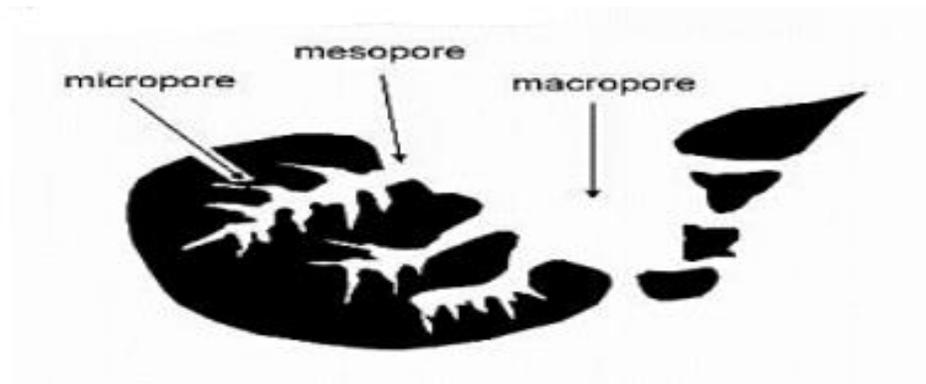


**Figure II. 7.** Représentation schématique de la microstructure du charbon activé [37].

### II.6.3.1.3 Classification selon la porosité

Dans les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique), on peut trouver des pores de différentes tailles qui jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [38], la porosité est divisée en trois différentes tailles de pores (**Figure 8**):

- ⇒ Les micropores, dont la taille des pores est inférieure à 2 (nm).
- ⇒ Les mésopores, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 (nm).
- ⇒ Les macropores, dont la taille des pores supérieurs à 50 (nm).



**Figure II. 8.** Représentation de la structure poreuse de charbon actif [39].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Les pores de transition branchés sur les macropores contrôlent le passage des adsorbats vers les micropores. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption, ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [40].

# Références

## Références

- [1] Amen, adsorption-définitions et explications, Thechno-Science.net, (2015).
- [2] M. Sarah, “Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant,” Thèse de doctorat, Université Abou bekr Belkaid – Tlemcen faculté des sciences département de chimie, 10 juillet 2011.
- [3] <https://slideplayer.fr/slide/505774/> 30.01.2023, 22:49.
- [4] S. Lagergren, “Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,” Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens 1898; Handlingar 241–39.
- [5] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, “Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters,” *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):381-394. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 21.01.2007.
- [6] N. Bouziane, “Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,” Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine faculté des sciences exactes département de chimie, 30 mai 2007.
- [7] C. Giles, et al, *Studies in adsorption, part XI, A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids.* *J. Chem. Soc.* 10, 3973- 3993, (1960).
- [8] R. Cherraye, “Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Thèse de doctorat,” Université Kasdi Merbah-Ouargla, 16/06/2012.
- [9] G. Limousin, et al, “Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement,” *Applied Geochemistry*, 22, 294-275, (2007).
- [10] E. Chitour, *physico-chimie des surfaces, tome 2, deuxième édition*, Office des Publications Universitaires, 135-140, (1981).
- [11] A. E. C. Dipa et Coll, (2001-2002).
- [12] N. Bougdah, “Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le Bentonite,” (2007).
- [13] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *Journal of the American chemical society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, (1918).

- [14] F. M. H. Freundlich, "Over the adsorption in solution," *Journal of physical chemistry*, vol. 57, pp. 385–471, (1906).
- [15] M. Ben Yahia, al, "Adsorption of sodium and lithium ions onto helicenes molécules: experiments and phenomenological modeling," *Journal of molecular liquids*, vol. 288, article 110988, (2019).
- [16] S. Knani, et al, "Statistical physics study of the interaction of the 5, 10, 15, 20- tetrakis (4-tolylphenyl) porphyrin (h2tpp) with magnesium ion : new microscopic interpretations," *Arabian journal of chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 4374–4385, (2020).
- [17] A. Nakbi, et al, "Investigation of caffeine taste mechanism through a statistical physics modeling of caffeine dose-taste response curve by a biological putative caffeine adsorption process in electrophysiological response," *Progress in biophysics and molecular biology*, vol. 147, pp. 70–85, (2019).
- [18] D. Sid, et al, "Remova of methylene blue dye from water with low cost nigella sativa seeds waste kinetic, isotherm, and statistical modeling, desalin," *water treat.* 197 (2020) 358 367, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26006>.
- [19] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Thèse de doctorat , Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences, 28 octobre 2016.
- [20] Khalfaoui, et al, "Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonica oceanica* biomass : estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach," *Can. J. Phys.*, vol. 92, no. 10, pp. 1185–1195, 2014.
- [21] L. Sellaoui, et al, "A new statistical physics model to interpret the binary adsorption isotherms of lead and zinc on activated carbon," *J. Mol. Liq.* vol. 214, pp. 220–230, 2016.
- [22] L. Sellaoui, et al, "Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems," *Chem. Eng. J.* 354, 569–576 (2018).
- [23] M. Ben Yahia, M. Yahya Saeed AlZahrani, H. Ben Yahia, "Application of advanced statistical physics modeling for the physicochemical analysis of adsorption isotherms of manganese (II) on porphyrins H2TPP and H2TTP," *Braz. J. Chem. Eng.* 38, 373–388 (2021).

- [24] H. Alyousef, M.B, F. Aouaini, “Statistical physics modeling of water vapor adsorption isotherm into kernels of dates: Experiments, microscopic interpretation and thermodynamic functions evaluation,” *Arab. J. Chem.* 13, 4691–4702 (2020).
- [25] J. Delaat, “Contribution à l’étude du mode de l’élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d’adsorption et de biodégradation,” Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, (1988).
- [26] J. S. Matson, et al. *colloid Interface science*, (1969).
- [27] S. Aziri, “Etude de l’adsorption du nickel par des biosorbants,” Thèse de Magister en chimie de l’Environnement. Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [28] L. Mohamed, et al, “ Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline,” *J. Mater. Environ. Sci*, 6, (2015).
- [29] W. Weber, C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *Journal of the Sanitary Engineering Division. American Society of Civil Engineers*, 89(2):31–60, (1963).
- [30] B.H. Hameed, I.A. Tan, A.L. Ahmad, “Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon,” *Chemical Engineering Journal*, 144(2):235–244. DOI: 10.1016/j.cej. 28.01.2008.
- [31] S. Moreau, “L’adsorption et l’environnement,” ENS (2003).
- [32] A. Nefzaoui, “ Contribution à la rentabilité de l’oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits,” *OLIVAE IV Tunisie*, (1987).
- [33] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, A. Fulazzaky, “Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents,” *Journal of environmental management* 218, 59-70, (2018).
- [34] H. Bouktah, “Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant,” Thèse de doctorat en chimie de l’université de Skikda-Algérie, (2008).
- [35] S. Khirani, “Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l’adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation,” Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).

- [36] A. Khalfoui, "Etude expérimentale de l'élimination de polluants organique et Inorganique par adsorption sur des matériaux naturels : Application aux peaux d'orange et de banane," Thèse de Doctorat, Constantine, (2012).
- [37] E. Unuabonah, et al, "Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies," Hydrometallurgy 93, 1-9, (2008).
- [38] B.I. Olu-Owolabi, P.N. Diagboya, W.C. Ebaddan, "Mechanism of Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using a nonliving moss biomass," Chemical engineering journal 195, 270-275, (2012).
- [39] M. Anbia, S. Amirmahmoodi, "Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants," Arabian Journal of Chemistry 9, S319- S325, (2016).
- [40] H. Chaudhuri, S. Dash, A. Sarkar, "SBA-15 functionalised with high loading of amino or carboxylate groups as selective adsorbent for enhanced removal of toxic dyes from aqueous solution," New Journal of Chemistry 40, 3622-3634, (2016).

## **CHAPITRE III**

### ***Résultats et discussion***

## Introduction

Dans cette partie, nous intéressons à l'adsorption du RD 79 sur un CA préparé à partir d'écorce d'orange et on a fait une discussion sur les résultats obtenus. L'objectif principal de cette étude consiste à évaluer la capacité d'adsorption d'un CA et d'étudier la modélisation des isothermes et la cinétique qui sont associées.

### III. 1 L'adsorbat et l'adsorbant

#### III.1.1 L'adsorbat

L'adsorbat (le colorant) utilisé est RD 79, obtenu de la Société National de Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie), qui est un colorant fluorescent rouge utilisé dans la production de textiles et de cuir, le couchage et la coloration du papier. Il est également utilisé dans la production d'azurants optiques, qui sont des composés réactifs qui absorbent la lumière et émettent ensuite une lumière de plus grande longueur d'onde [1].

**Tableau III. 1.** Caractéristique de colorants RD 79 [2].

<b>Le Nom</b>	Rouge direct 79
<b>Synonymes</b>	Rouge Direct 79 C.I.Rouge Direct 79 Chlorantine rapide rouge 6bl Rouge Direct 79 (C.I. 29065) C.I. rouge direct 79, sel tétrasodique
<b>Structure moléculaire</b>	
<b>Formule moléculaire</b>	$C_{37}H_{28}N_6Na_4O_{17}S_4$
<b>Masse moléculaire</b>	1048.8673
<b>Densité</b>	1,606
<b>Solubilité dans l'eau</b>	2.14g/L
<b>Langueur d'onde</b>	510 nm

### III.1.2 L'adsorbant

#### III.1.2.1 Préparation préliminaire du précurseur

Dans le but de la valorisation de déchets végétaux et d'élaboration des supports adsorbants efficace et peu coûteux comparable à celle du CAC, riche en composés organiques biodégradables. Nous avons été conduits à préparer un CA à base d'écorce d'orange.

Pour la préparation du CA nous avons retenu un traitement physico-chimique, sur la base des données bibliographiques [3, 4].

L'écorce d'orange a été lavée plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés puis étalés sur plan propre à l'air libre, ensuite séchés à l'étuve à 105°C pendant 24h puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

#### III.1.2.2 Activation avec l'acide phosphorique

Selon certaines recherches, l'activation [5], peut être effectuée avant ou après carbonisation du matériau. L'écorce d'orange a été activée avec un agent d'activation  $H_3PO_4$ . L'acide phosphorique est largement utilisé comme agent d'activation des charbons [6]. Le traitement d'écorce d'orange avec une solution d'acide phosphorique a été réalisé dans un réacteur agité de 500 ml, muni d'un réfrigérant afin d'éviter toute variation de la concentration de la solution d'acide. Pour cela, 20 g d'écorce d'orange ont été mélangés avec 20 g de la solution de  $H_3PO_4$  (3 M). La durée d'activation est comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension atteint 110°C, pendant 2 h.

#### III.1.2.3 Pyrolyse

La pyrolyse d'écorce d'orange (**EO**) a été réalisée dans un four électrique (four tubulaire carbolite, type CTF 12/50/550) équipé d'un programmateur régulateur de température. La pyrolyse des précurseurs est effectuée en portant la température d'ambiante à la température finale de pyrolyse sous flux d'azote, avec une vitesse linéaire de température de 10°C min<sup>-1</sup>. Elle est maintenue pendant une heure (1 h) à la température de pyrolyse, puis refroidi jusqu'à température ambiante. La température de carbonisation est 550°C. L'échantillon pyrolysé est lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le pH atteinte  $\approx 7$ , puis séchés dans une étuve à

110 °C pendant 24 heures. Après broyage et tamisage d'échantillons, les particules de diamètre inférieur à 150 µm sont retenues et stockées dans des flacons hermétiquement fermés.

Afin d'optimiser la carbonisation, plusieurs essais sont réalisés, en faisant varier la température dans un intervalle s'étalant de 400 à 800 °C.

## III. 2 Appareillage

### III. 2. 1 La spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode connue sous le terme général de colorimétrie pour tout spectre enregistré dans le visible [7].

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

Où :

**A** : Absorbance.

**I** : intensité de lumière sortante.

**I<sub>0</sub>** : Intensité de lumière entrante.

**ε** : Coefficient d'extinction spécifique du soluté (L/mg.cm) ou (L/mol.cm).

**C** : La concentration du soluté (mg/L) ou (mol/L).

**L** : épaisseur de la cellule optique (cm) [8].



Figure III. 1. La spectroscopie UV-Visible.

### III. 3 La courbe d'étalonnage :

Dans cette expérience nous avons tracé une courbe d'étalonnage avec des différentes concentrations de colorant entre 1 et 10 (mg/L) qui ont été préparées par dilution de solution mère de concentration 1 (g/L). Nous avons déterminé  $\lambda_{max}$  du colorant à différentes valeurs de pH (3, 7, 9), on a trouvé les même valeurs d'absorbances  $\lambda_{max}= 510$  nm. La figure III.2 représente la courbe d'étalonnage des absorbances en fonction des concentrations du RD 79. La courbe obtenue est linéaire donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée.

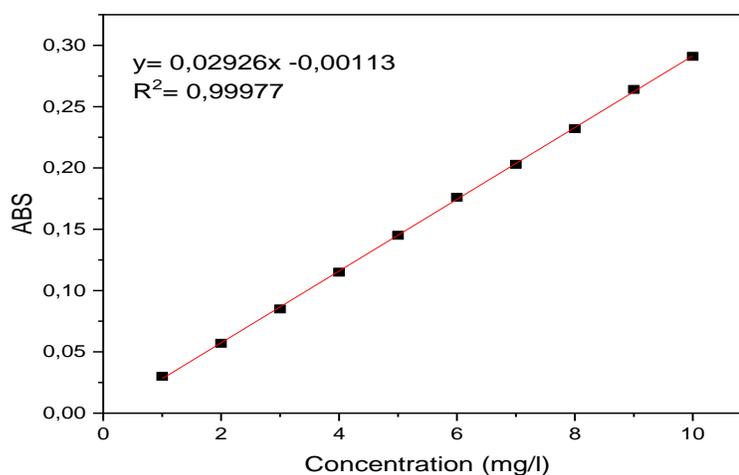


Figure III. 2. Courbe d'étalonnage de RD79 à pH=7.

### III. 4 Les essais d'adsorption

#### III. 4. 1 Mode opératoire

Tous les essais d'adsorption du colorant RD 79 sur notre charbon actif ont été réalisés en système batch. Les concentrations initiales de notre colorant varient entre 10 et 50 (mg/L) préparé à partir d'une solution mère 1 (g/L), tandis que les valeurs de pH sont 2, 3, 5, 7, 9 et 11 à une température de 20°C, on ajoutant 0.15g de CA dans chaque échantillon. Les solutions sont agitées à 250 (tr/min) pendant 120 min, les prélèvements ont été faite chaque 10 min et centrifugées a une vitesse de 4000 (tr/min) et analysé par spectrophotomètre UV- visible à  $\lambda_{max}= 510$  nm.

Pour calculer la capacité d'adsorption et les rendements on utilise les équations suivantes : La capacité d'adsorption est exprimée généralement par la relation suivante [9] :

$$q_e = \left( \frac{C_0 - C_{eq}}{m} \right) \times V \quad (\text{III.2})$$

Où :

$q_e$  : Capacité d'adsorption de l'adsorbant (mg/g).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L) a  $t = 0$ .

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre (mg/L).

$V$  : volume de la solution (L).

$m$  : masse du support (g).

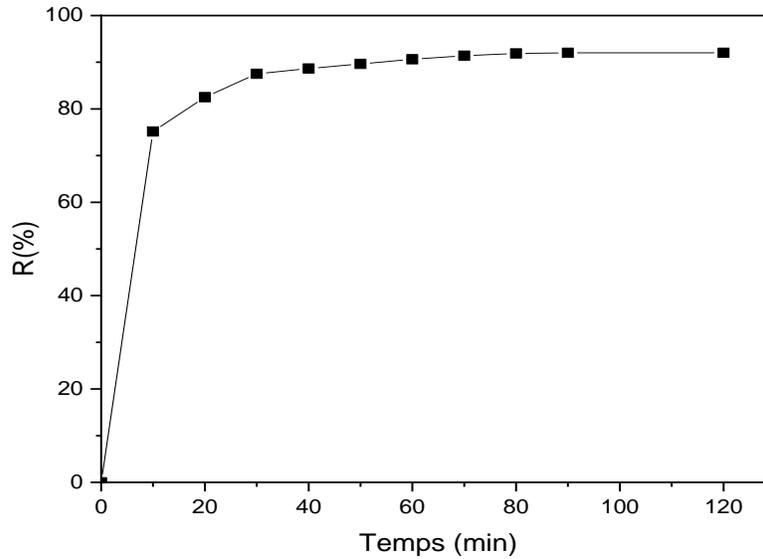
Le rendement est exprimé par la relation suivante :

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

$C_t$  est la concentration de rouge direct 79 au moment (t) en (mg/L).

#### III. 4. 2 Effet du temps de contact

Le temps de contact est déterminé en dispersant 0,15 g de CA dans 100 ml de solution de RD 79 (10 mg/L) à un pH de 3 et à une température ambiante. La Figure III.3 représentant l'évolution du rendement d'élimination du colorant par le CA en fonction du temps.

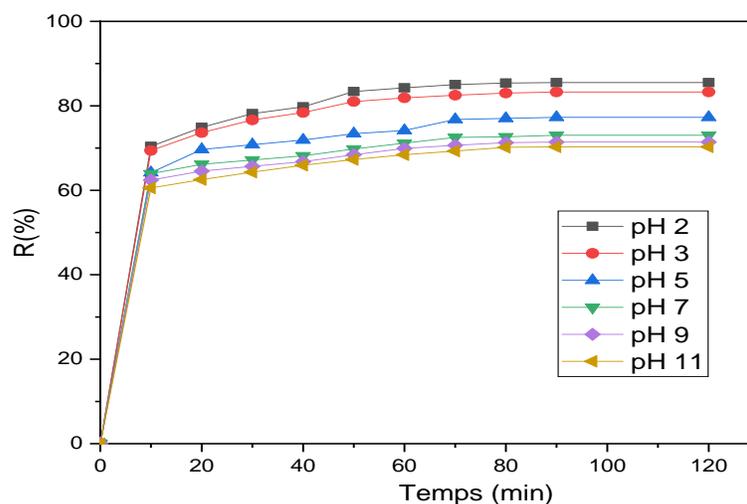


**Figure III. 3.** Effet du temps de contact du RD79 ( $C = 10$  mg/L, la masse de charbon = 0.15 g/L, temps = 120 min,  $T^{\circ}$  ambiante).

On peut décomposer la courbe de la figure III.3 en trois zones. Dans la première zone (0-10min), on a une adsorption rapide. Cela peut être dû à une disponibilité élevée des sites d'adsorption. Dans La deuxième (10 et 70 min), on a une légère augmentation, c'est-à-dire une adsorption lente, Ce qui peut être expliqué par la diminution de la disponibilité des sites d'adsorption. Après 70 min, on obtient l'équilibre où le phénomène d'adsorption se stabilise à un  $R = 92.01$  %. Cela suggère que le taux d'adsorption est égal au taux de désorption [10].

### III. 4. 3 Effet de pH

Le pH est un paramètre joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption, pour comprendre ce phénomène il faut déterminer le pH optimale qui facilite l'adsorption du colorant. L'adsorption a été étudiée dans le domaine de pH [2-11] où la concentration de colorant est 10 (mg/l) à la température ambiante. Le pH des solutions est ajusté par HCl et NaOH. La Figure III.4 représente les résultats de notre expérience :



**Figure III. 4.** Influence du pH sur le rendement de RD79 ( $C = 10 \text{ mg/L}$ , la masse de charbon =  $0.15 \text{ g/L}$ , temps =  $120 \text{ min}$ ,  $T^\circ$  ambiante).

La figure III.4 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation jusqu'à atteindre l'équilibre pour toutes les pH.

Les résultats obtenus indiquent que Le rendement d'élimination augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de  $85.518 \%$  à  $\text{pH} = 2$  et  $83.270 \%$  à  $\text{pH} = 3$ . On peut dire que la diminution de pH produit une augmentation du rendement.

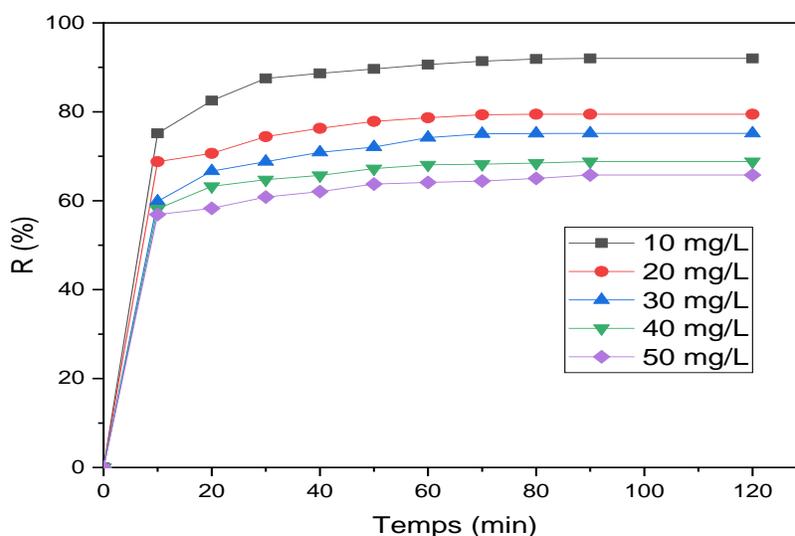
La plupart des matériaux adsorbants ont des groupements fonctionnels de surface qui peuvent être chargé positivement ou négativement en fonction de pH. Lorsque le **pH** de la solution est acide (excès des  $\text{H}^+$ ) les groupements fonctionnels se trouvant sous leurs forme protonées, donc la surface est chargée positivement. A l'inverse, lorsque le **pH** de la solution est basique (excès des  $\text{OH}^-$ ) les groupements fonctionnels se trouvant sous leurs forme déprotonées, la surface est chargée négativement.

Lorsque les molécules à adsorber sont chargé négativement et que la surface du CA est chargée positivement, il y aura une attraction électrostatique entre les deux charges opposées, ce qui facilite l'adsorption dans le milieu acide.

Si l'adsorbant et adsorbat ont la même charge, il y aura une répulsion électrostatique entre les deux charges, ce qui rendra l'adsorption moins favorable [11].

#### III.4.4. Effet de concentration :

Dans l'effet de ce paramètre on a choisi le pH = 3 pour réaliser nos expériences. Nous avons fait des essais avec des concentrations entre 10 (mg/l) et 50 (mg/l) en gardant tous les autres paramètres constants. La Figure III.5 représente les résultats de notre expérience :



**Figure III. 5.** Effet de la concentration de Rouge Direct 79 sur l'adsorption ( pH =3, la masse de charbon = 0.15 g/L, temps =120 min, T° ambiante ).

**Tableau III. 2.** Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption.

Concentrations	Rendement (%)	Quantité adsorbé (mg.g-1 )
10 mg/l	92,01	61,33
20 mg/l	77,15	102,87
30 mg/l	75,15	150,31
40 mg/l	68,82	183,52
50 mg/l	65,79	219,30

La figure III.5 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation jusqu'à atteindre l'équilibre (60min) pour toutes les concentrations. Lorsque la concentration initiale est égale à 10 [mg/l], le rendement d'élimination est 92.01% alors que pour 50 (mg/l), le rendement d'élimination est égale 65.79%. L'augmentation de la concentration crée une compétition accrue entre les molécules, ce qui génère une force motrice.

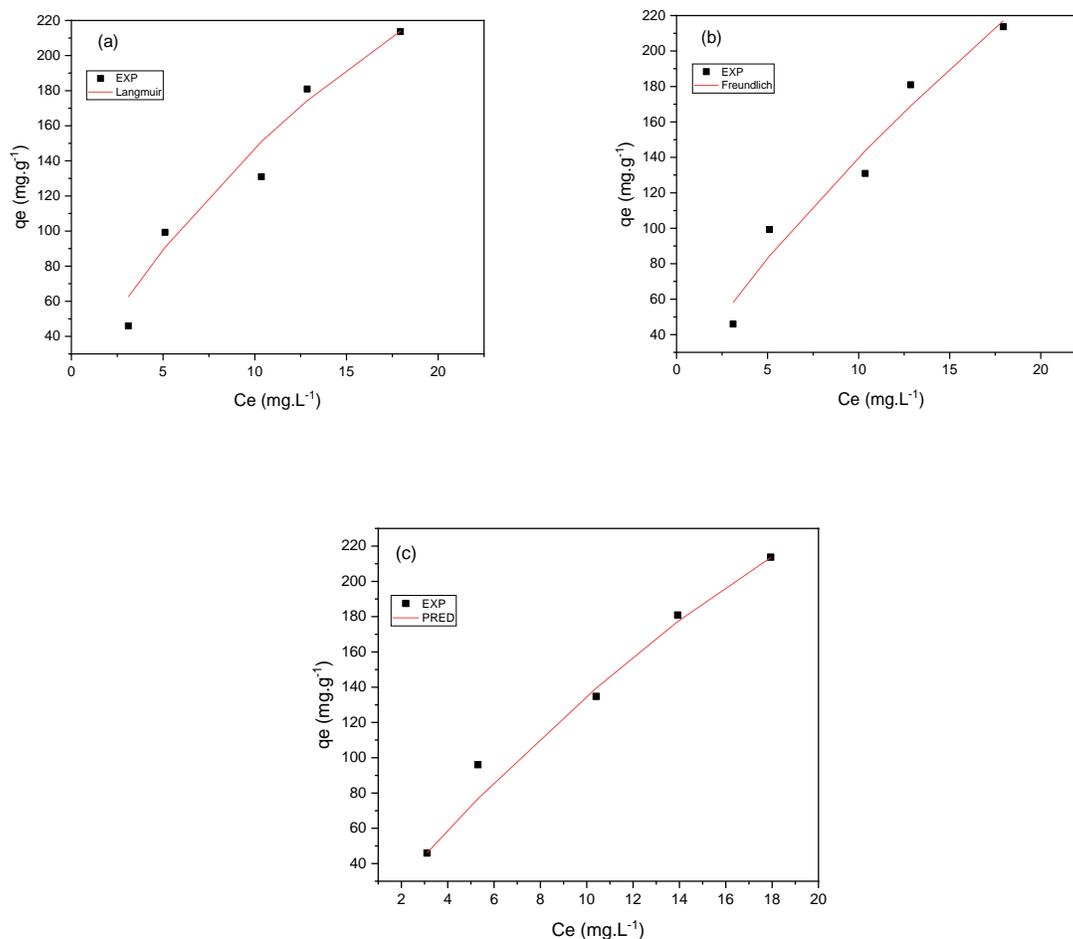
Nous concluons qu'à des concentrations faibles il y a une diminution de la quantité adsorbée, et à des concentrations plus élevés, il y a plus des molécules de RD 79 disponible pour interagir avec la surface du CA. Cela peut conduire à une diminution de rendement et une augmentation de la quantité adsorbée, car il y a plus de possibilités d'interaction entre les espèces à adsorber et les sites actifs du charbon. On doit noter que l'adsorption peut atteindre une saturation à mesure que la concentration augmente [12].

#### III. 4. 4 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [13]. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre du RD 79.

Les isothermes d'adsorption permettent aussi de donner des informations sur l'adsorption monocouche ou multicouche et l'existence des interactions latérales entre molécules ou non.

Les modèles d'isotherme non linéaire tels que Langmuir, Freundlich et physique statistique ont été utilisés pour décrire la nature d'équilibre de l'adsorption.



**Figure III. 6.** Les modélisations des isothermes non linéaire : (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) physique statistique.

Les résultats obtenus sont résumé dans le tableau III.3

**Tableau III. 3.** Les valeurs des constants et les équations de Langmuir, Freundlich et de l'analyse physique statistique.

Température (°K)	Physique statistique					Langmuir	Freundlich		
	n	N <sub>m</sub>	n'	C <sub>1</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	N <sub>asat</sub>	-ΔE (kJ.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
293	0,94	709,91	1,06	39,91	670,16	22,11	0,99	0,962	0,967

D’après les résultats acquis, on peut déduire que le modèle de la physique statistique est mieux représenté ( $R^2 = 0.99$ ).

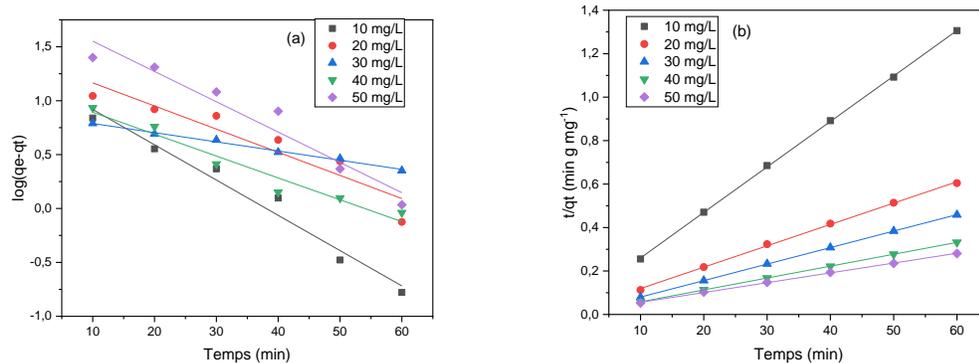
Nous remarquons que la valeur de  $n$  est inférieure à l'unité. Les molécules du colorant est multi-ancrée avec une position parallèle sur la surface des adsorbants. Le nombre  $n'=1/n$ , appelé nombre d'ancrage qui représente le nombre de sites occupés par une molécule. Le numéro de l'ancrage égale à 1,06, chaque molécule sera adsorbée sur un site.

$N_m$  représente la densité du nombre de sites récepteurs du CA occupés par les molécules du colorant tout au long du processus d'adsorption jusqu'à il atteint la saturation. Il apparaît que le support présentent une densité de sites récepteurs très élevée ( $N_m=709,91$ ). La capacité d'adsorption à la saturation  $N_{asat}$  dépend des paramètres  $n$  et  $N_m$ , c'est le produit du nombre de molécules par site par la densité de sites récepteurs.

L'étude énergétique est fondamentale pour étudier en profondeur le processus d'adsorption. Le paramètre  $C_1$  est lié à l'énergie d'adsorption des colorants les adsorbants. La valeur d'énergie d'adsorption du colorant ( $-\Delta E = 22,11 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) est négative et inférieures à **80 kJ.mol<sup>-1</sup>** indiquent qu'il s'agit donc une physisorption a lieu (interactions de Van der Waals, ou liaison hydrogène) [14].

### III. 4. 5 Etude cinétique de l'adsorption

Afin d'identifier la cinétique d'adsorption de colorant RD 79, aux concentrations de 10-50 mg/L et a pH=3, nous avons considères trois modèles cinétiques : le modèle du pseudo-premier-ordre, le modèle du pseudo-deuxième ordre et Diffusion intra-particulaire.



**Figure III. 7.** Modélisation de la cinétique d'adsorption. a) modèle-premier ordre. b) modèle-deuxième ordre.

**Tableau III. 4.** Résultat de la modélisation de la cinétique d'adsorption du rouge direct 79.

$C_0$ (mg/L)	Pseudo-premier ordre				Pseudo-deuxième ordre		
	$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$				$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
	$q_{e \text{ exp}}$ (mg /g)	$q_{e \text{ cal}}$ (mg /g )	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g )	$K_2$ (g/mg.min )	$R^2$
<b>C(mg.L<sup>1</sup>)</b>							
<b>10</b>	60,31	17,61	0,0754	0,971	47,78	0,00864	0,991
<b>20</b>	102,87	24,02	0,0494	0,881	101,73	0,00464	0,996
<b>30</b>	130,31	7,49	0,0196	0,992	131,75	0,01458	0,998
<b>40</b>	183,52	12,48	0,0468	0,951	182,82	0,00872	0,997
<b>50</b>	219,30	68,18	0,0648	0,941	221,24	0,00193	0,998

La comparaison des résultats obtenus des deux modèles indique que le modèle pseudo-deuxième ordre décrit parfaitement les données cinétiques tels que le coefficient de corrélation  $R^2 > 0,99$ , et les valeurs de la capacité d'adsorption calculées ( $q_{e \text{ cal}}$ ) sont très proches à celles déterminées expérimentalement ( $q_{e \text{ exp}}$ ) [15].

$K_2$  est une constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption, elles diminuent lorsque la concentration de colorant augmente. Ceci revient à une augmentation de la compétition sur les sites actifs d'adsorption [16].

### III. 4. 6 Diffusion intra-particulaire

Les courbes de diffusion intra-particulaire représentent la quantité de colorant adsorbé ( $q_t$ ) en fonction de temps ( $t^{1/2}$ ) (figure III.8). Ces courbes sont obtenues en appliquant le modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales d'adsorption. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III.5.

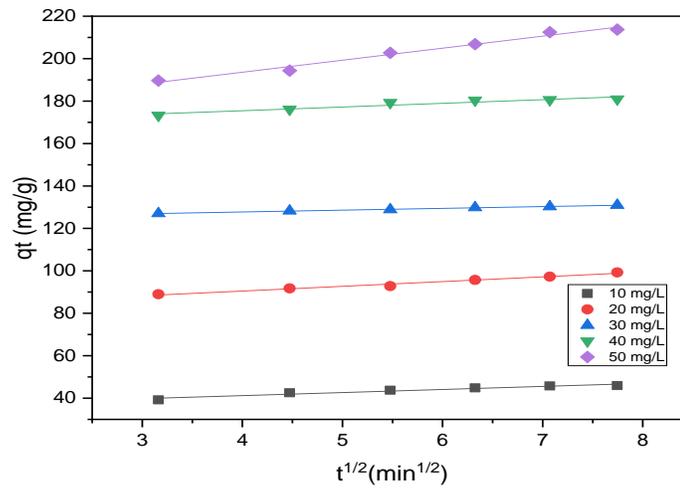


Figure III. 8. Modèle cinétique de diffusion intra particulaire.

Tableau III. 5. Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra-particulaire.

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

$C_0$ (mg/L)	$K_{id}$ (mg/g min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$
10	1,45	35,39	0,944
20	2,23	81,57	0,982
30	0,84	124,38	0,994
40	1,74	168,53	0,914
50	5,66	170,98	0,982

Le modèle de Weber et Morris est appliqué pour étudier la diffusion des molécules à travers les particules du charbon actif [15]. Les constantes  $K_{id}$  et  $C$  sont déduites à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine des courbes  $q_t = f(t^{1/2})$  respectivement. Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire  $K_{id}$ ,  $C$  et le coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,914$ ) sont représentés dans le tableau III.5. Les valeurs de la constante  $C$  donnent des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite. Plus l'intercepte est élevé, plus l'effet de la couche limite est important. La constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire  $k_{id}$  et la constante  $C$  augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale [17].

Si les courbes de la concentration adsorbée en fonction de  $(t^{1/2})$  sont des droites passant par l'origine, cela indique que cette étape est limitative. Dans ce cas, les droites de ce modèle ne

passent pas par l'origine, ce qui montre que l'étape de la diffusion intra particulaire n'est pas la seule étape limitant de la cinétique d'adsorption [18].

L'applicabilité des deux modèles a montré que le processus d'adsorption est complexe et implique plus d'un mécanisme.

# Références

## Références

- [1] <https://www.biosynth.com/p/FD41191/1937-34-4-direct-red-79-technical-grade-dye-co>, 15.05.2023, 18:23.
- [2] <https://www.chembk.com/en/chem/Direct%20Red%20%2079>, 25.05.2023, 21:15.
- [3] C. Djilani et al, “Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 53, pp. 112–121, 2015, doi: 10.1016/j.jtice. 025, 02.2015.
- [4] F. Kaouah, et al, “Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the removal of Basic Red 46,” *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.038>, 04.2013.
- [5] Z. Merzougui and F. Addoun, “Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters,” *Desalination*, vol. 1, no. 222, pp. 394–403, (2008).
- [6] Y. Sun, et al, “Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181, pp. 790–797, (2012).
- [7] H. Hea, et al, “changes in the morphology of organoclays with HDTMA surfactant loading,” *Applied Clayscience* 31, 262-271, (2006).
- [8] L.M. Sun et F. Meunier, “Adsorption. Aspects théoriques”. *Techniques de l’Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16, (2003).
- [9] N. Bouziane, “Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,” Constantine.
- [10] S. Boumaza, et al, “Application of *Typha angustifolia* (L.) Dead Leaves Waste as Biomaterial for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution,” *Int. J. Environ. Res.* 12, 561–573, <https://doi.org/10.1007/s41742-018-0111-1>, (2018).
- [11] M. K. Raman and G. Muthuraman, “Decolorization of Red HE-7B b *Hyparrhenia hirta* - A better carbonization method,” vol. 4, no. 4, (2015).
- [12] H. Behloul, et al, “New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the ZnCl<sub>2</sub>-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies,” *Journal of Molecular Liquids*, ( 2022).

- [13] P. Lou, "Study on the adsorption onto halloysite nanotubes," *Water Research*, 44, 1489-1497, (2010).
- [14] M. Khalfaoui, et al, "Study of equilibrium isotherms of biosorption of lead ions onto *Posidonia oceanica* biomass: estimation of steric and energetic parameters using a statistical mechanics approach," *Can. J. Phys*, vol. 92, no. 10, pp. 1185–1195, (2014).
- [15] W.J. Weber, J.C. Morris, "Kinetics of adsorption on carbon from solution," *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89, 31-60, (1963).
- [16] S. Dawood and T. K. Sen, "Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design," *Water Res.*, vol. 46, no. 6, pp. 1933–1946, (2012).
- [17] M.A. Ahmad, N.A. Puad, O.S. Bello, "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave induced KOH activation," *Water Resources and industry* 6, 18-35, (2014).
- [18] M. Ugurlu, A. Gürses, M. Açıkyıldız, "Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation," *Department of chemistry, faculty of science and Arts, Mugla University, Mugla 48000, Turkey*, 21 May 2007.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

La pollution de l'eau causée par les colorants textiles est un problème majeur qui nécessite des solutions efficaces de traitement. Parmi ces traitements, l'adsorption qui est largement utilisée en raison de son efficacité et de sa simplicité.

L'adsorption consiste à utiliser des matériaux tels que le charbon actif. Dans notre cas on a utilisé l'écorce d'orange comme adsorbant de colorant textile le RD79 obtenu de la Société National de Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie).

Pour tester la capacité d'absorption de notre charbon actif, il convient d'étudier l'effet de certains paramètres tels que le temps d'adsorption, le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la modélisation cinétique et celle de l'isotherme.

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

- Le temps de contact pour une absorption maximale est de 70 min avec  $R= 92\%$ .
- Le pH est un facteur très important dans le processus d'adsorption, le travail à  $\text{pH}=3$  en milieu acide meilleure que les autres, il favorise l'adsorption de RD79 sur notre charbon.
- La concentration idéale du rouge direct 79 pour une meilleure adsorption est de  $10\text{mg/L}$  avec un taux d'élimination de  $(92.01\%)$ .
- Le processus d'adsorption est parfaitement décrit par un modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

Les résultats de la modélisation d'isotherme montrent que la physique statistique est le modèle parfait de cette adsorption, avec une énergie  $-\Delta E = 22,11 \text{ kJ/mol}$  d'ordre physisorption et une capacité d'adsorption maximale  $N_{\text{asat}}$  égale  $670,16 \text{ mg/g}$ .

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption. Il existe plusieurs autres paramètres importants pour l'étude de l'adsorption comme effet de température qui peut influencer la capacité d'adsorption.

## Résumé :

La pollution de l'eau par les colorants textiles est un problème majeur. L'adsorption sur un charbon actif est une méthode populaire pour éliminer ces polluants. L'adsorption de colorant textile RD79 sur le charbon actif issu de l'écorce d'orange, résulte un temps de contact 70 min avec  $R=92.01\%$ , un pH acide ( $pH=3$ ) favorable à l'adsorption et une concentration idéal de 10 mg/L. Les modèles cinétiques ont confirmé que l'adsorption suivait de pseudo-deuxième ordre, tandis que l'étude de la diffusion intra-particulaire a montré que d'autres mécanismes étaient également impliqués. La modélisation des isothermes indique le modèle d'adsorption correspond à modèle de physique statistique avec une énergie  $-\Delta E = 22,11$  kJ/mol d'ordre physisorption et une capacité d'adsorption maximale  $N_{\text{asat}}$  égale 670,16 mg/g.

Les mots clé : Adsorption, rouge direct 79 (RD79), cinétiques, charbon actif (CA), isothermes.

## Abstract:

Water pollution by textile dyes is a major problem. Adsorption onto activated carbon is a popular method for removing these pollutants. The adsorption of RD79 textile dye on activated carbon derived from orange peel resulted in a contact time of 70 minutes with an efficiency (R) of 92.01%, an acidic pH ( $pH=3$ ) favorable for adsorption, and an ideal concentration of 10 mg/L. Kinetic models confirmed that the adsorption followed a pseudo-second-order reaction, while the study of intraparticle diffusion showed the involvement of other mechanisms as well. Isotherm modeling indicates that the adsorption model corresponds to a statistical physics model with an energy change ( $-\Delta E$ ) of 22.11 kJ/mol, indicating physisorption, and a maximum adsorption capacity ( $N_{\text{asat}}$ ) of 670.16 mg/g

Key words: Adsorption, direct red 79 (RD79), kinetics, activated carbon (AC), isotherms.

## ملخص :

ان التلوث المائي الذي ينتج من اصباغ النسيج يعد مشكلة عويصة، يكمن الحل في الحد منها عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط. ينتج عن امتزاز صبغة النسيج RD79 على الكربون المنشط المستخلص من قشر البرتقال وقت تلامس مدته 70 دقيقة مع  $R = 92.01\%$  ، درجة حموضة ( $pH = 3$ ) مواتية للامتزاز و تركيز مثالي 10 مجم/ لتر. اكدت النماذج الحركية ان الامتزاز يتبع الدرجة الثانية الزائفة في حين اظهرت دراسة الانتشار داخل الجسيمات ان هناك اليات اخرى مسببة لهذه المشكلة. فنمذجة الحرارة المتساوية تشير الى وجود توافق نموذج الامتزاز مع نموذج فيزيائي و احصائي بطاقة  $E = 22.11$  كيلوجول / مول بالترتيب التحليلي و استطاعة امتصاص تصل الى اقصاها و تساوي ( $N_{\text{asat}}$ ) 670.16 مجم / جم.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الأحمر المباشر 79 ، الخواص الحركية ، الكربون المنشط ، متساوي الحرارة.