

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الإبراهيمي - 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

Élimination d'un polluant organique par adsorption sur un
charbon naturel

Présenté Par :
Mezaoui Maissa
Belaidi Maroua

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 :		Bouabdallah Mounira	MCB	U. BBA

Remerciements :

Avant tout, Nous tenons à remercier Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.

*Nous souhaitons exprimer notre gratitude particulière à nos encadreurs de mémoire, Dr **Bounab Farida** et Dr **Behloul Hamza**, pour leur amabilité, leurs conseils et leur accompagnement tout au long de notre travail, en nous guidant étape par étape.*

*Aussi nous tenons également à exprimer notre gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de jugé et évaluer ce travail Dr **Boubatra** et Dr **Bouabdallah**.*

*Nos remerciements également à Monsieur **Belami A. Ouahab** de nous avoir si bien accueillis au sein du Laboratoire de chimie analytique, aussi à tous nos enseignants du département de science de la matière de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi.*

Enfin, grands merci à nos familles respectives et nos amis qui nous ont aidés. Nous profitons de l'occasion pour remercier tous ceux qu'ont collaborés de près ou de loin à la réalisation de ce projet.

Dédicaces

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

Je dédie ce travail aux êtres les plus exceptionnels qui existent dans le monde, mes parents "Mohamed" et "Ghania". Je leur exprime toute ma gratitude pour leur soutien inconditionnel tout au long de mes études, et je prie Allah de préserver. Mes pensées vont également à tous ceux qui m'aiment, et en particulier à mes adorables mes sœurs, "Zahra", "Ranim" et "Hidaya", et mon frère, "Abd Samad", ainsi "Ridha".

Et à toute la famille Belaidi 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.

Enfin, Je tiens à exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont apporté leur contribution, qu'elle soit directe ou indirecte, à l'élaboration de ce travail.

MAROUA

Dédicaces

*Je dédie ce travail à tous ceux qui ont contribué à mon succès, de la part d'Allah le Tout-Puissant qui m'a donné la force et la détermination pour accomplir cette réalisation, à mes parents « **Mohamed** », « **Mihoub Meriem** ». A Mon cher frère « **Sami** », mes très chères sœurs, « **Yasmine** », « **Samah** », « **Imene** », mes grands-parents. Je vous remercie de votre soutien et de votre encouragement sans limites tout au long de mon parcours académique. Je vous suis reconnaissant à tous et je vous souhaite le succès et le bonheur dans votre vie.*

*Un grand merci à Mme **Farida Bounab** et Monsieur **Behloul Hamza** pour leur soutien précieux et leur conseil avisés*

*Merci à ma chère cousine « **Amira** », qui a été un soutien fort pendant cette période. Et merci à mes chers amis « **Latifa, Amira, Imene, Aya et Rima** », qui ont partagé avec moi la joie et la tristesse tout au long de ce voyage.*

Vous avez été des piliers solides dans ma vie, et je vous en suis reconnaissant à tous

A ma famille, mes proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom. A Tous mes collègues de la filière chimie analytique, pour tous mes enseignants de primaire à l'université.

Maissa

Sommaire

Sommaire

Sommaire.....	I
Liste des tableaux	V
Liste des figures	V
Liste des symboles.....	VII
Introduction générale.....	1
Références.....	3

Chapitre I : La pollution et les différents polluants

Introduction :	4
I. 1 Définition	4
I. 2 Les différents types de pollutions	4
I. 2. 1 La pollution atmosphérique	4
I. 2. 2 La pollution des sols	4
I. 2. 3 La pollution des eaux.....	4
I. 2. 3. 1 Les principales sources de pollution de l'eau	5
I. 2. 3. 2 Les sources spécifiques de pollution.....	5
I. 2. 3. 3 Les sources de pollution non spécifiques	5
I. 2. 4 Les types de polluants dans l'eau	5
I. 2. 4. 1 Les polluants organiques.....	5
I. 2. 4. 2 Les polluants inorganiques :.....	6
I. 3 Les colorants	6
I. 3. 1 Définition d'un colorant	6
I. 3. 2 Les types de colorants.....	7
I. 3. 2. 1 Les colorants naturels.....	7
I. 3. 2. 2 Les colorants synthétiques	7
I. 3. 2. 3 Les classifications des colorants	7
I. 3. 3 Classification chimique	7
I. 3. 3. 1 Les colorants azoïques	7
I. 3. 3. 2 Les colorants anthraquinoniques.....	8

I. 3. 3. 3	Les colorants indigoïdes.....	8
I. 3. 3. 4	Les colorants xanthènes	9
I. 3. 3. 5	Les colorants phtalocyanines (métallifères).....	9
I. 3. 3. 6	Les colorants nitrés et nitrosés	9
I. 3. 3. 7	Les colorants triphénylméthanes.....	10
I. 3. 4	Les classifications tinctoriale.....	10
I. 3. 4. 1	Les colorants acides ou anioniques	10
I. 3. 4. 2	Les colorants basiques ou cationiques	11
I. 3. 4. 3	Les colorants de cuves.....	11
I. 3. 4. 4	Les colorants à mordants.....	11
I. 3. 4. 5	Les colorants directs (substantifs).....	12
I. 3. 4. 6	Les colorants réactifs.....	12
I. 3. 4. 7	Les colorants développés (ou azoïques insolubles).....	12
I. 3. 4. 8	Les colorants disperses.....	12
I. 3. 4. 9	Les colorants au soufre	13
I. 3. 5	Les applications des colorants	13
I. 3. 6	La toxicité des colorants:.....	13
I. 3. 6. 1	Les dangers évidents :	13
I. 3. 6. 2	Les dangers à long terme :.....	13
I. 3. 7	Les méthodes de traitement	14
Références :		15

Chapitre II : L'adsorption et les adsorbants

Introduction		18
II. 1	Définition	18
II. 2	Les type d'adsorption	18
II. 2. 1	L'adsorption chimique.....	19
II. 2. 2	L'adsorption physique.....	19
II. 3	Le mécanisme d'adsorption	20
II. 4	L'isothermes d'adsorption	20
II. 5	Modélisation des isothermes d'adsorption	22

II. 5. 1	L'isotherme de Langmuir	22
II. 5. 2	L'isotherme de Freundlich.....	23
II. 5. 3	L'analyse physique statistique.....	24
II. 6	Les cinétiques d'adsorption	27
II. 6. 1	Le modèle cinétique du pseudo premier ordre	27
II. 6. 2	Le modèle cinétique du pseudo-second ordre	28
II. 6. 3	Le modèle de diffusion intra-particulaire	28
II. 7	L'adsorbant	29
II. 7. 1	Généralité.....	29
II. 7. 2	Les type d'adsorbants	29
II. 7. 3	Le charbon actif (CA).....	29
II. 7. 3. 1	Définition	29
II. 7. 3. 2	Les différents types du charbon actif	29
II. 7. 4	Les propriétés du charbon actif	31
II. 7. 4. 1	Les propriétés texturales.....	31
II. 7. 4. 2	Les propriétés chimiques du charbon actif :	31
II. 7. 5	Les domaines d'utilisations du charbon actif :	32
Références.....		33

Chapitre III : Discussion des résultats

L'introduction.....		37
III. 1	L'adsorbat et l'adsorbant	37
III. 1. 1	L'adsorbat.....	37
III. 1. 2	L'adsorbant.....	38
III. 1. 2. 1	Préparation préliminaire du précurseur.....	38
III. 1. 2. 2	Activation avec l'acide phosphorique.....	39
III. 1. 2. 3	Pyrolyse.....	39
III. 2	Le spectrophotomètre Ultra-violet.....	39
III. 2. 1	La loi de Beer-Lambert.....	40
III. 3	La courbe d'étalonnage du BR19	40
III. 4	L'étude paramétrique	41

III. 4. 1 Temps de contact	42
III. 4. 2 L'effet de pH	43
III. 4. 3 L'effet de concentration.....	44
III. 5 Modélisation des isothermes d'adsorptions	45
III. 6 L'étude cinétique	47
III. 6. 1 Diffusion intra-particulaire.....	48
Références.....	51
Conclusion générale.....	53

Liste Des Tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I : La pollution et les différents polluants

Tableau I. 1: Principaux groupement chromophores et auxochromes. 6

Chapitre II : L'adsorption et les adsorbants

Tableau II. 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique..... 19

Chapitre III : Discussion des résultats

Tableau III. 1 : Propriétés de BR19..... 38
Tableau III. 2 : Les valeurs des constants de Langmuir et les équations de Freundlich et de l'analyse physique statistique..... 46
Tableau III. 3 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption. 48
Tableau III. 4 : Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire. 49

Liste Des Figures

Liste des figures

Chapitre I : La pollution et les différents polluants

Figure I. 1 : Structure du rouge para [19,20].	8
Figure I. 2 : Structure de l'antraquinone [22].	8
Figure I. 3 : Structure de l'indigo [23].	8
Figure I. 4: Structure du xanthène [24].	9
Figure I. 5: Structure du phatlocyanine [25].	9
Figure I. 6 : Structure de l'ortho nitrophénol [26].	10
Figure I. 7 : Structure du triphénylméthane [27].	10
Figure I. 8 : Structure du rouge acide [28].	11
Figure I. 9 : Structure du bleu méthylène [29].	11
Figure I. 10 : Différentes techniques de traitements des eaux usées [38].	14

Chapitre II : L'adsorption et les adsorbants

Figure II. 1 : Schématisation du phénomène d'adsorption [2].	18
Figure II. 2 : Les types d'adsorption [5].	18
Figure II. 3 : le mécanisme d'adsorption [9].	20
Figure II. 4 : Classification des isothermes d'adsorption [14].	21
Figure II. 5 : Charbon actif en grain (GAC) [42].	30
Figure II. 6 : Charbon actif en poudre [42].	30
Figure II. 7 : Représentation de la structure poreuse du charbon actif [47].	31

Chapitre III : Discussion des résultats

Figure III. 1 : Structure chimique du colorant bleu réactif 19 [6].	37
Figure III. 2 : Courbe d'étalonnage du BR19 .	41
Figure III. 3 : Effet du temps de contact du RB19 (C = 10 mg/L, dose de charbon = 0.15 g/L, temps = 120 min, T= ambiante)	42
Figure III. 4 : Influence du pH sur le rendement (C= 10 mg/L, dose de charbon=0.15 g/L, temps = 120 min, T= ambiante)	43
Figure III. 5 : Effet de la concentration de bleu réactif 19 sur l'adsorption (pH= 3, dose du charbon = 0.15 g/L, T= ambiante, temps = 120 min)	44
Figure III. 6 : Résultats de la modélisation des isothermes (a) Langmuir, (b) Freundlich et (C) de l'analyse physique statistique.	45
Figure III. 7 : La cinétique d'adsorption (a) modèle pseudo première ordre, (b) modèle pseudo-deuxième ordre.	47
Figure III. 8 : La diffusion intra-particulaire.	49

Liste des Symboles

Liste des symboles

- q_e** : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre [mg/g].
 q_m : Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche Monomoléculaire de soluté [mg/g] .
 c_e : Concentration à l'équilibre en soluté de la solution [mg/L].
 k_1 : Coefficient d'adsorption de Langmuir [L/mg].
 k_f : Constante de Freundlich.
 n : Le nombre de molécules adsorbées par site.
 $c_{1/2}$: La concentration à demi-saturation [mg/L].
 N_m : La densité de sites récepteurs [mg/g].
 ΔE^a : l'énergie molaire d'adsorption [J.mol⁻¹].
 C_s : la solubilité du colorant [mg.L⁻¹].
 R : la constante des gaz parfaits [kJ.mol⁻¹ .K⁻¹].
 T : la température [K].
 n' : le nombre de sites occupés par une molécule.
 N_{sat} : La quantité adsorbée à saturation.
 q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en mg/g.
 K_1 : constante de vitesse de premier ordre [min⁻¹].
 K_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre g [mg-1. min-1].
 k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.
CA : Le charbon actif.
CAG : Le Charbon actif en grain.
PAC : Le Charbon actif en poudre.
CAF : Le Charbon actif en fibre.
IUPAC: International Union Of pure and Applied Chemistry.
BR19 : Bleu réactif 19.
pH: Potentiel d'hydrogène.
 A_λ : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité) .
 ϵ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité [L/mol/cm].
 L : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée [cm].
 C : Concentration de la substance absorbante [mol/L].
 I_0 : Intensité lumineuse incidente.
 I : Intensité lumineuse transmise.
 C_0 : la concentration initial en colorant [mg/g].
 M : la quantité de l'adsorbant en solution.
 R : le rendement d'adsorption %.

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est un élément vital et une ressource indispensable à la vie sur terre. Tout comme l'air, celle-ci est un élément très important pour la survie de tout être vivant. C'est pour cette raison que la qualité de l'eau a toujours été considérée comme un facteur important pour assurer notre bien-être [1].

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérivés phénoliques, colorants, métaux lourds, détergents...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [2].

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 [3, 4].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption etc.... [5].

La technique d'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [6]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de dépollution des eaux.

Les charbons actifs sont les principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, présentent de nombreux avantages, ils permettent l'élimination d'une large gamme de polluants des différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques [7].

L'objectif de notre travail, est d'étudier la possibilité d'élimination d'un colorant C.I Bleu réactif 19 par l'adsorption sur le charbon préparé à base de l'écorce d'orange.

Ce travail est essentiellement composé de trois chapitres :

Le premier chapitre nous a parlé sur la pollution et leurs sources ensuite abordé la question de la pollution de l'eau à savoir les colorants, leurs classifications, les risques associés et enfin les différentes méthodes de traitements.

Le deuxième chapitre a été consacré d'une part à une étude bibliographique dans laquelle sont introduites des généralités sur l'adsorption telles que la modélisation des isothermes (Langmuir, Freundlich et physique statistique) et la cinétique d'adsorption, d'autre part des généralités sur les charbons actifs.

Le troisième chapitre comporte la partie expérimentale, les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, on termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus et présente les perspectives de cette étude.

Références

Références

- [1] I. Lansari, “ Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels, ” Thèse de doctorat, université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, (2021).
- [2] O. BOURAS, “ Propriétés adsorbants d’argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation, ” Thèse d’Etat, université de Limoges, France 15, (2003).
- [3] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, “Removal of synthetic dyes from wastewaters,” *Environment international*, 30, 953-971, (2004).
- [4] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats, U.C. Banerjee, “Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment,” *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 35, 219–238, (2005).
- [5] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju, « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents». *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 629-641, (2013).
- [6] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, “Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons,” *Flui. Phas. Equil.* 317 9-14, (2012).
- [7] Ben Bouabdallah, “Synthèse d’un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. applications a l’élimination des métaux lourds (Cr⁶⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺),” Thèse de doctorat , université M’hamed Bougara-Boumerdes,(2016).

***Chapitre I : La pollution et les différents
polluants***

Introduction :

La pollution environnementale telle que la pollution de l'air, de l'eau et du sol peut causer de nombreux problèmes. Les colorants textiles provoquent la pollution de l'eau, donc il est important de prendre des mesures pour traiter les effets des colorants textiles sur l'eau.

I. 1 Définition

Le terme « pollution » désigne toute action qui introduit volontairement, accidentellement ou naturellement au milieu un agent externe qui peut être un sous-produit de l'action humaine, altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivants. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités réactives du milieu [1].

I. 2 Les différents types de pollutions

La pollution est divisée en trois catégories :

I. 2. 1 La pollution atmosphérique

C'est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives [2].

I. 2. 2 La pollution des sols

La pollution des sols résulte des conséquences cumulées au cours du temps des diverses activités humaines tant industrielles qu'agricoles, urbaines, militaires [3].

I. 2. 3 La pollution des eaux

L'eau est l'une des ressources abondantes les plus importantes pour la vie humaine, mais les ressources en eau sont constamment épuisées avec le temps [4]. Avec le développement industriel, les problèmes de pollution de l'eau ont pris un tour d'abord régional puis continental et

désormais, maintenant, il est mondial. Une grande quantité d'eau est polluée par les usages industriels. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau mais le principal problème tient à ce que la majeure partie de cette eau retourne à la nature. Plus de 85% de l'eau consommée par l'industrie sont retournés à la nature sous forme d'eau usée [5]. Des évaluations récentes ont permis de rapporter que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égout, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité et surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture [6].

I. 2. 3. 1 Les principales sources de pollution de l'eau

La pollution des rivières, des lacs et des autres eaux de surface diffère en fonction de leur importance environnementale ou de leur facilité à être contrôlée.

Elle peut être divisée en deux parties :

I. 2. 3. 2 Les sources spécifiques de pollution

Elles comprennent les sources qui se déversent dans les masses d'eau par le biais d'exutoires bien situés. Il est facile de contrôler ce type de sources. En outre, leurs quantités peuvent être mesurées et leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques peuvent être déterminées. Ces polluants comprennent les déchets de l'industrie et de l'assainissement [7].

I. 2. 3. 3 Les sources de pollution non spécifiques

Résultent de sources étendues qui ne peuvent pas être contrôlées directement. Elles comprennent les déchets résultant des activités agricoles ou ceux qui sont crachés par les eaux torrentielles et déversés dans les masses d'eau. Les camions et les oléoducs transportent des liquides dangereux jusqu'à la fuite de divers polluants, et leur accès aux masses d'eau est le meilleur exemple de sources non spécifiées de pollution [7].

I. 2. 4 Les types de polluants dans l'eau

I. 2. 4. 1 Les polluants organiques

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème, à cause de leur résistance au traitement biologique. Ces polluants vont se retrouver dans les cours

d'eau Les pesticides, les hydrocarbures, les colorants et les produits pharmaceutiques sont eux aussi considérés comme des polluants organiques [8].

I. 2. 4. 2 Les polluants inorganiques :

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau. Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques [9].

I. 3 Les colorants

I. 3. 1 Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [10]. De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers [11]. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [12,13].

Tableau I. 1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [14].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I. 3. 2 Les types de colorants

I. 3. 2. 1 Les colorants naturels

Les colorants naturels sont des substances qui proviennent des plantes et des fibres animales. Les colorants naturels sont utilisés depuis l'antiquité telle que l'indigo. L'avantage des colorants naturels est que leur utilisation les rend moins dangereux, mais leurs inconvénients sont principalement économiques, car leur production est chère, et leur approvisionnement limité [15].

I. 3. 2. 2 Les colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène, et anthracène). Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs synthèses assez faciles, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [16].

I. 3. 2. 3 Les classifications des colorants

Les principaux modes de classification des colorants sont basés soit sur la constitution chimique des colorants soit sur leurs méthodes d'applications aux différents substrats (textile, papier, plastique, cuir...) [17].

I. 3. 3 Classification chimique

Cette classification s'appuie principalement sur la nature du chromophore qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration [18].

I. 3. 3. 1 Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des composés caractérisés par le groupement fonctionnel $N=N$ reliant deux noyaux benzéniques. Ce sont les plus répandus puisqu'ils représentent 50% de la production mondiale des colorants [19,20].

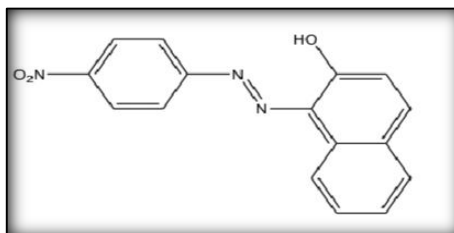


Figure I. 1 : Structure du rouge para [19,20].

I. 3. 3. 2 Les colorants anthraquinoniques

L'antraquinone est un dérivé de l'antracène dont la molécule de base est l'antraquinone [21]. Ces colorants sont très stables à la lumière et aux agents chimiques et ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles [22].

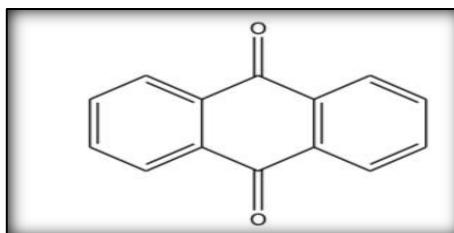


Figure I. 2 : Structure de l'antraquinone [22].

I. 3. 3. 3 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo. Les homologues sélénié, soufré, et oxygéné, du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés dans divers secteurs tels que le textile, la pharmacutique et les diagnostics médicaux [23].

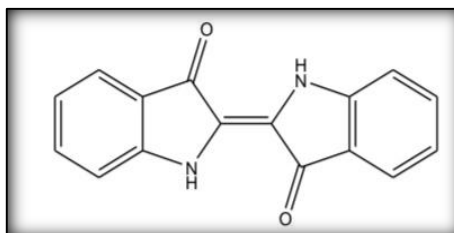


Figure I. 3 : Structure de l'indigo [23].

I. 3. 3. 4 Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques fluorescents. Leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [24].

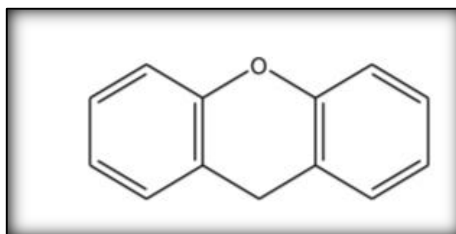


Figure I. 4: Structure du xanthène [24].

I. 3. 3. 5 Les colorants phtalocyanines (métallifères)

Les colorants phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central et sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique [25].

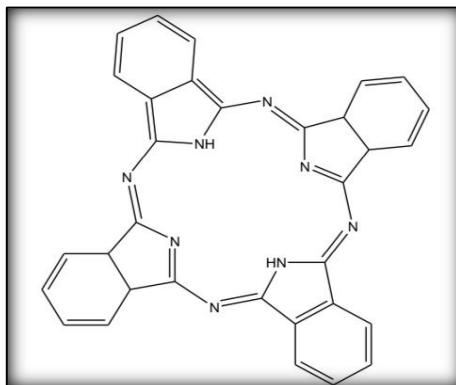


Figure I. 5: Structure du phtalocyanine [25].

I. 3. 3. 6 Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés constituent une classe de colorant relativement ancienne et très limitée en nombre mais encore utilisée actuellement du fait de leurs prix modéré. Ils ont une structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électro donneur (hydroxyle ou aminés) [26].

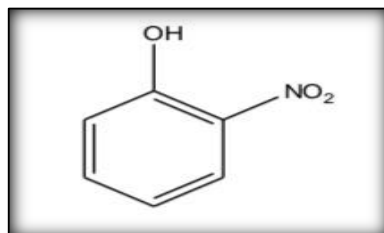


Figure I. 6 : Structure de l'ortho nitrophénol [26].

I. 3. 3. 7 *Les colorants triphénylméthanés*

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. Nous retrouvons cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [27].

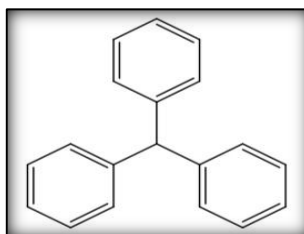


Figure I. 7 : Structure du triphénylméthane [27].

I. 3. 4 Les classifications tinctoriale

Les différentes classes tinctoriales des colorants se définissent par leurs auxochromes, ces auxochromes sont des groupements ionisables qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, ainsi que de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat [21].

I. 3. 4. 1 *Les colorants acides ou anioniques*

Les colorants acides ou anioniques teignent les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamides) en bain légèrement acide. Ils sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates [28].

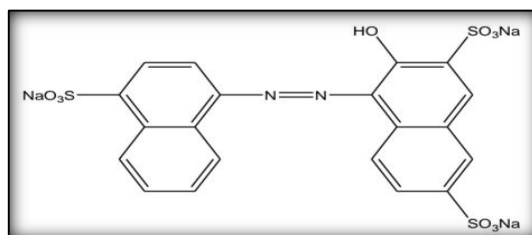


Figure I. 8 : Structure du rouge acide [28].

I. 3. 4. 2 Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants cationiques ou basiques sont reconnus pour leurs nuances brillantes et sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques. Cette classe de colorants porte des ions positifs capables de se lier aux sites anioniques des fibres [29].

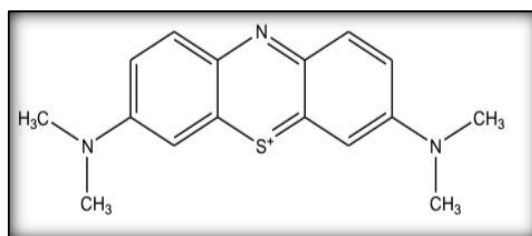


Figure I. 9 : Structure du bleu méthylène [29].

I. 3. 4. 3 Les colorants de cuves

Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre [30].

I. 3. 4. 4 Les colorants à mordants

Un grand nombre de colorants naturels nécessitent un traitement préalable des fibres textiles avec un hydroxyle métallique pour établir une liaison entre la fibre textile et le colorant. Deux types peuvent être distingués [31]:

- **Les colorants à complexe métallifère type 1 :**

Ce sont des colorants qui ont un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire qui nécessitent l'utilisation de l'acide sulfurique [21].

- **Les colorants à complexe métallifère type 2 :**

Ce sont des colorants de la deuxième génération des colorants acides traités avec les métaux de mordantage tel que le chrome. Ce type teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides, soit en pH 4,5 à 5 [21].

I. 3. 4. 5 Les colorants directs (substantifs)

Les colorants directs sont 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 [32].

I. 3. 4. 6 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs sont solubles dans l'eau et contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. [21].

I. 3. 4. 7 Les colorants développés (ou azoïques insolubles)

Appelés aussi colorants au naphthol, ceux-ci sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, la fibre textile est trempée dans une solution basique de naphthol ou couplant puis imprégnée dans une solution froide d'un sel de diazonium afin de former le colorant, le colorant insoluble est directement synthétisé puis adhère grâce aux forces d'adsorption [33].

I. 3. 4. 8 Les colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont caractérisés par une certaine lenteur dans la montée des teintures, ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression [34].

I. 3. 4. 9 Les colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des composés macromoléculaires. Ces derniers sont insolubles dans l'eau mais après réduction en milieu alcalin par le sulfure de sodium, ils sont convertis en espèces solubles. Ces colorants sont principalement utilisés pour les coloris foncés dans les tons noir, brun et vert étant donnée leurs procédés de fabrication peu coûteux [35].

I. 3. 5 Les applications des colorants

Les colorants peuvent être utilisés dans de nombreux domaines tels que :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...) [36].

I. 3. 6 La toxicité des colorants:

Les dangers liés aux rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme. [37] :

I. 3. 6. 1 Les dangers évidents :

- Eutrophisation,
- Sous- oxygenation,
- Couleur, turbidité, odeur.

I. 3. 6. 2 Les dangers à long terme :

- La persistance,
- Sous-produits de chloration,
- Bio-accumulation.

I. 3. 7 Les méthodes de traitement

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés, physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques.

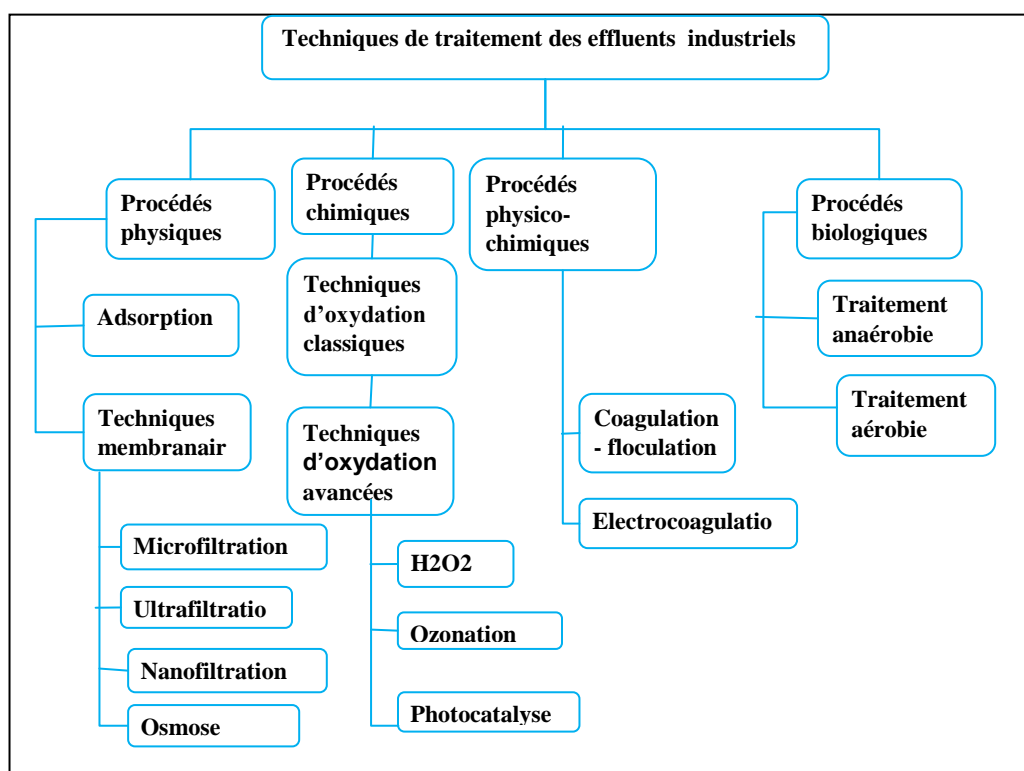


Figure I. 10 : Différentes techniques de traitements des eaux usées [38].

Références

Références :

- [1] S. Raweh, D. Belghyti, AB. Al-Zaemey, Y. El Guamri, K. Elkharrim, “ Qualité physico-chimique des eaux usées de la station d’épuration de la ville de S’anaa (Yémen), ” *Int J Biol Chem Sci.* 5 (1), 1-10, (2011).
- [2] S. LAURE, “ La Pollution atmosphérique,” Rapport national, France, 21 P, (1996).
- [3] F. Colin, “Pollution localisée des sols et des sous-sols par les hydrocarbures et par les solvants chlorés,” Académie des sciences, rapport N°44, éditions TEC & DOC, (2000).
- [4] D. Mohan, S. Rajput, VK. Singh, PH. Steele, Jr. Pittman CU, “Modeling and evaluation of chromium remediation from water using low cost bio-char, a green adsorbent,” *Journal of hazardous materials*, 188, 319-333, (2011).
- [5] D.B Gupta, “The importance of water resources for urban socioeconomic development. In international conference on water and the environment: development issues for the 21st century,” (1992).
- [6] Pnue, “Pollution des eaux douces, ” Bibliothèque de l’environnement PNUE/GEMS. N°6, Nairobi, (1991).
- [7] S.H Ewaid, S.A Abed, “Water quality index for Al-Gharraf river,” *Southern Iraq, Egypt. J. Aquatic Res*, 43 (2), 117–122, [Http://Dx.Doi.Org/10.1016/J. Ejar.201703001](http://Dx.Doi.Org/10.1016/J. Ejar.201703001), (2017).
- [8] P. Atheba, D. Robert, A. Trokourey, D. Bamba, J.V Weber, “Design and study of a cost-effective solar photoreactor for pesticide removal from water,” *Water Sci, Technol*, 60: 2187-93 , (2009).
- [9] KH. Benabbas, “Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d’eau- effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant, ” Thèse de doctorat, université Badji Mokhtar – Annaba faculté des sciences de l’ingénieur, (2020).
- [10] F. Benamraoui, “Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés a partir des résidus de l’agriculture, ” Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de SETIF, Pp : 5, (2014).
- [11] P. Arnauld, “Cours De Chimie Organique, ” 15ème édition, Dunod éditeur, (1990).
- [12] N. Bouanimba, “Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, ” Diplôme de magister, Université Mentouri Constantine Algérie, (2009).
- [13] D. Chebli, “Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d’oxydation avancée et un traitement biologique, ” Thèse de doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie, (2012).
- [14] N. Barka, “L’élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur Tio2 supporté, ” Thèse doctorat, Faculté des sciences, Agadir (2008).
- [15] G. Simont, “Guide des techniques de l’ennoblissement textile,” Chapitre 11, Edition Industrie Textile, (1982).
- [16] R. Perrin, J.P. Scharef, “Chimie industrielle”, Tome 2, Edition Masson Paris, (1995).
- [17] J. Swamy, “The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor*,” These de doctorat, université de Kingston, Ontario, Canada March, (1998).

- [18] G.E Zawlotzki, "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "électro fenton". application a la minéralisation des colorants synthétiques," Thèse de doctorat, université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [19] Depa, "Survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes," Danish environmental protection agency, (2007).
- [20] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, "Photochemistry, Photobiology," 140: 87-92, (2001).
- [21] I. Lansari, "Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels," Thèse de doctorat, université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, (2021).
- [22] T. Hassen, "Etude De La Dégradabilité Et De La Toxicité Des Colorants Par Ozonation Et Photocatalyse," Thèse de doctorat, de L'université de Monastir, Tunisie, (2014).
- [23] S. Wang, Li. H, "Dye Adsorption on Unburned Carbon- Kinetics and Equilibrium," Journal of Hazardous Materials B, 126: 71-77, (2005).
- [24] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ, Mutagène, 7 :101-120, (1985).
- [25] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application a l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Thèse de doctorat, L'université De Nice-Sofia Antipolis, (2016).
- [26] B. Gouarir, "Elimination D'un Colorant Par Adsorption Sur Support Solide Et Par Procédés Photochimiques En Milieu Aqueux," Mémoire magister, université de Constantine 1, (2009),
- [27] N. Barka, "L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur Tio2 supporté », Thèse de doctorat, université Ibn Zohr Agadir, (2008).
- [28] S. Hammami, "Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. application a la dépollution des rejets industriels," Thèse de doctorat, université Paris-Est Et Tunis El Manar, 2008.
- [29] K.T Chung, C.E Cerniglia, "Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships », Mutat, Res, 277: 201-220, (1992).
- [30] J.P.S. R. Perrin, "Chimie Industrielle," Tome 2, Edition Masson Paris, (1995).
- [31] H. Benmanour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Masrati, "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau criblage de la toxicité et des méthodes de traitement," Revue des sciences de L'eau ; 24 : 209238, (2011).
- [32] S. De-Reguardati, W. Barthe, "Les colorants organiques utilisés en teinturerie : aspects physico -chimiques," La garance des teinturiers, (2012).
- [33] Z. Smahi, "Essai de valorization d'un déchet cellulosique : tige de chardons dans l'élimination d'un colorant basique a partir de solutions aqueuses synthétique," Thèse de doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2017).
- [34] H. Zollinger, "Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes And Pigments," Color chemistry, (1987).
- [35] Teinures précieuses de la méditerranée (Carcassonne-2000) : Les fiches d'exposition de l'encyclopedia universalise, (2000).
- [36] M. Crepy, "Dermatoses professionnelles Aux Colorants," Inrs, 100: 565-576 , (2004).
- [37] D.R Merouani, "Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat, université de Mostaganem, (2011).

- [38] H. Zeghache, “Etude de l’adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif ,” Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M’hidi, Oum-El-Bouaghi, (2019).

Chapitre II : L'adsorption et les
adsorbants

Introduction

L'adsorption joue un rôle essentiel dans la purification et la séparation des substances, en particulier dans l'élimination des colorants textiles. Ce chapitre se concentre sur la description régissant le mécanisme d'adsorption, la modélisation de l'isotherme et la cinétique. Nous accorderons également une attention à l'étude de l'adsorbant, en explorant ses propriétés et ses caractéristiques.

II. 1 Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'une phase fluide, appelées adsorbant, viennent se « condenser » sur la surface d'un support solide, appelé adsorbant. La phase fluide peut être liquide ou gazeuse. Les raisons de cette adhésion sont nombreuses et peuvent inclure des différences de charge, des réactions chimiques et des effets de taille ou de forme moléculaire [1].

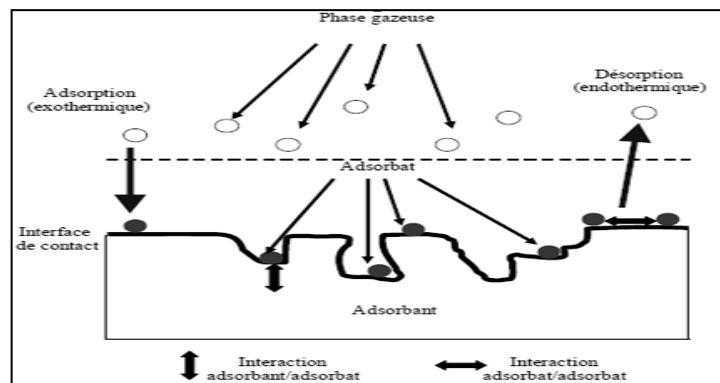


Figure II. 1 : Schématisation du phénomène d'adsorption [2].

II. 2 Les type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3,4].

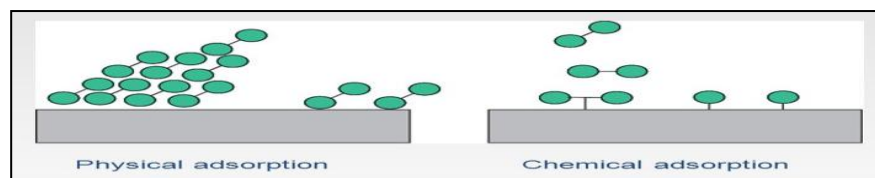


Figure II. 2 : Les types d'adsorption [5].

II. 2. 1 L'adsorption chimique

C'est une adsorption qui met en jeu des liaisons chimiques covalentes ou de type hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est irréversible puisque les énergies mises en jeu sont importantes. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [6]. Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface adsorbante. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide [7].

II. 2. 2 L'adsorption physique

Contrairement à la chimisorption, la physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 84 kJol/mol et elle correspond aux liaisons de nature électrostatique de type Van Der WAALS [3, 4, 8, 9,10]. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface du support peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produits adsorbés [2]. La physisorption est rencontrée généralement à basse température puisqu'elle est faiblement énergétique [11].

Tableau II. 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et chimique [10,12].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	Individualité des molécules est conservée	Destruction d'Individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendant de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 84 kJol/mole	Supérieur 84 kJol/mole

II. 3 Le mécanisme d'adsorption

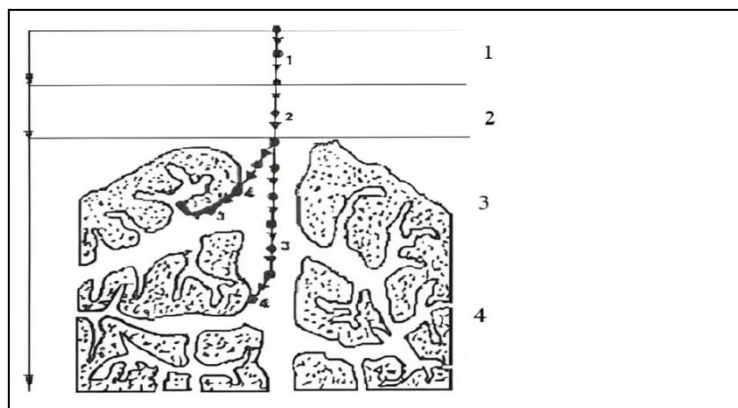


Figure II. 3 : le mécanisme d'adsorption [9].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [11].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [11] :

- 1/ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2/ Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3/ Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4/ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

II. 4 L'isothermes d'adsorption

D'après la littérature [13], plusieurs classifications des isothermes d'adsorption ont été proposées. Elles dépendent de leur forme et de leur pente initiale. Selon Giles et Smith (1974) [14] Les courbes représentant les isothermes d'adsorption sont principalement classées en quatre classes [14,15].

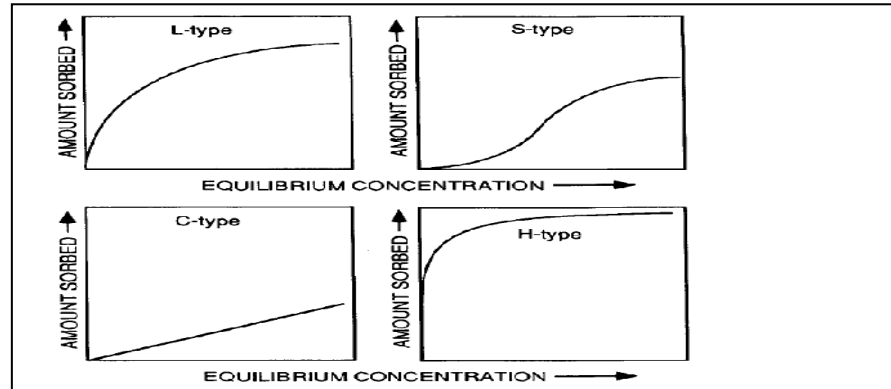


Figure II. 4 : Classification des isothermes d'adsorption [14].

- **Courbes du type S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée [16].

- **Courbes de type L :**

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat [16].

- **Courbes de type H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [16].

- Courbes de type C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [16].

II. 5 Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles suivants Langmuir, Freundlich et le modèle de la physique statistique [16].

II. 5. 1 L'isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène [16].

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [17,18] :

- La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène) ;
- Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- Toute l'adsorption à lieu par le même mécanisme ;
- À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;

- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La réaction d'adsorption est réversible.

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante [16] :

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

Avec [19]:

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre [mg/g] ;

q_m : Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche Monomoléculaire de soluté [mg/g] ;

c_e : Concentration à l'équilibre en soluté de la solution [mg/L] ;

k_1 : Coefficient d'adsorption de Langmuir [L/mg].

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

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

II. 5. 2 L'isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum [16].

Ce modèle d'adsorption [19] est utilisé à de nombreux cas notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec interactions possibles entre les molécules adsorbées. L'isotherme est exprimée par l'équation suivante [20]:

$$Q_e = k_f \cdot c_e^{1/n} \quad \text{II. 3}$$

Avec [16]:

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

n : intensité d'adsorption.

Q_e : quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre [mg /g].

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

Les constantes de l'isotherme de Freundlich peuvent être déterminées en traçant $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$ en utilisant l'équation logarithmique suivante [20] :

$$\ln Q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{II. 4}$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [10,21] :

- $1/n=1$ l'isotherme est linéaire de type C.
- $1/n > 1$ l'isotherme est convexe de type S.
- $1/n < 1$ l'isotherme est concave de type L.
- $1/n \ll 1$ l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [22,23]:

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

II. 5. 3 L'analyse 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 [24] 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 [24] ou de Freundlich [25]. Dans le même sens, les modèles de physique statistique permettent d'estimer le nombre total de couches formées à toutes les températures de réaction [26, 27,28].

Un ensemble de nouveaux modèles d'adsorption basés sur la théorie de la physique statistique ont été développé en supposant les hypothèses suivantes [29,30] :

- 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 [24]:

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

Avec [25] :

- 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 [31].

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

Avec;

ΔE^a : l'énergie molaire d'adsorption [J.mol⁻¹],

C_s : la solubilité du colorant [mg.L⁻¹],

R : la constante des gaz parfaits [kJ.mol⁻¹ .K⁻¹],

T : la température [K].

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

$$n' = \frac{1}{n}$$

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

Il faut noter que l'expression de la quantité adsorbée à saturation N_{sat} peut être directement déduite du modèle et qu'elle dépend de n et N_M [32,33] :

$$N_{\text{sat}} = n N_M$$

II. 6 Les cinétiques 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 les 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 [34].

II. 6. 1 Le modèle cinétique du pseudo premier ordre

Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren [35] et suppose que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle à l'instant t [36].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{II.7}$$

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 [min^{-1}];

Après intégration, l'équation 6 devient [36]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \text{II.8}$$

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'ordonnée à l'origine. [34]

II. 6. 2 Le modèle cinétique du pseudo-second 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 [34].

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation suivante [34] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{II.9}$$

Avec :

K_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre g [mg⁻¹. Min⁻¹].

Après intégration, l'équation 8 devient [34]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{II.10}$$

La quantité adsorbée q_e et la constante de vitesse K_2 peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe t/q en fonction de t [34].

II. 6. 3 Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption. [37]

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [37,38]:

$$qt = K_3 t^{0,5} + C \quad \text{II.11}$$

Avec :

k_3 : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

C : constante.

Les valeurs de K_3 et de la constante C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de qt en fonction de $t^{0,5}$ [32].

II. 7 L'adsorbant

II. 7. 1 Généralité

Le choix d'un adsorbant dépend de beaucoup de critères à commencer par sa capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter...). Un critère également très déterminant est le degré de sélectivité souhaité. Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique, conductivité... Enfin, le prix de l'adsorbant constitue aussi l'un des principaux critères de choix d'un adsorbant [39].

II. 7. 2 Les type d'adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants sont : Charbons actif ; Zéolithes ; Gels de silice; Alumines actives ; Les argiles ; Les adsorbants à base de polymère [40].

II. 7. 3 Le charbon actif (CA)

II. 7. 3. 1 Définition

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation [40].

II. 7. 3. 2 Les différents types du charbon actif

Il existe trois formes principales de charbon actif :

II.7.3.2.1 Le charbon actif en grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse [41].



Figure II. 5 : Charbon actif en grain (GAC) [42].

II.7.3.2.2 Le Charbon actif en poudre (PAC)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux [43].



Figure II. 6 : Charbon actif en poudre [42].

II.7.3.2.3 Le charbon actif en fibre (CAF)

Les charbons actifs en fibre sont des composés préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés. Les premières fibres de carbone ont été fabriquées à partir de cellulose à la fin des années 1970, Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre $2000m^2.g^{-1}$ et sont facilement manipulables. Aujourd'hui les fibres de carbone sont utilisées principalement pour la fabrication de matériaux composites, de matériaux de friction à usage industriel et pour la confection de vêtements isolants à haute température [41].

II. 7. 4 Les propriétés du charbon actif

Les différentes propriétés du charbon actif sont fortement liées au type de la matière première ainsi qu'aux conditions de fabrication (le mode d'activation) [44]:

II. 7. 4. 1 *Les propriétés texturales*

La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par 2 paramètres [45] :

- L'air spécifique,
- La porosité.

Ces propriétés texturales lui confèrent une capacité d'adsorption de plusieurs espèces chimiques ; En effet, le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution très variée de la taille des pores que l'on peut répartir en 3 groupe selon l'IUPAC (International Union Of pure and Applied Chemistry) [46] :

- Les macropores : les pores de largeur supérieur 50nm ;
- Les mésopores : les pores de largeur comprise entre 2 et 50nm ;
- Les micropores : les pores de largeur inférieure à 2nm et sont aussi appelées nanopores.

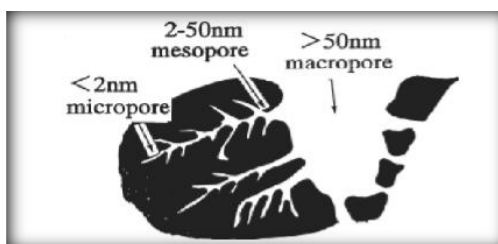


Figure II. 7 : Représentation de la structure poreuse de charbon actif [47].

II. 7. 4. 2 *Les propriétés chimiques du charbon actif :*

La présence d'hétéroatomes (O, H, métaux) ainsi que l'irrégularité de la structure microcristalline du charbon actif permettent la formation des groupements fonctionnels qui définissent les propriétés superficielles et chimiques (acido-basique) jouant un rôle important dans l'étape de l'adsorption [44].

Le charbon actif présente deux types de classement selon son caractère physicochimique [44] :

- Charbons : possède un caractère acide avec une surface naturelle hydrophile ;
- Charbons : possède un caractère basique avec une surface naturelle hydrophobe.

II. 7. 5 Les domaines d'utilisations du charbon actif :

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [47] :

- 1- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles ou des eaux résiduaires
- 2- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- 3- l'action catalytique en tant que support de catalyseur.
- 4- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.

Références

Références

- [1] N. chouikhi, “production de biométhane à partir de biogaz par technologie de séparation par adsorption psa : optimisation numérique par approche multi-échelle,” Thèse de doctorat, l'université Paris-Saclay, (2020) .
- [2] W. Chekirou, “Etude et analyse d'une machine frigorefique solaire à adsorption,” Université Mentouri, Constantine, pp 197 (2008).
- [3] A. H. Berger et A. S. Bhowan, “Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. energy procedia,” Vol. 4, p. 562–567, 2011.
- [4] E. Mechrafi, “Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux,” Thèse de doctorat, université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, Maroc, (2002).
- [5] <https://vivadifferences.com/physical-and-chemical-adsorption> le 3/2/2023 ,18:49.
- [6] N. barka, “l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par degradation photocatalytique sur tio₂ supporte,” Agadir, (2008).
- [7] R. Gaboriaud , “Thermodynamique, élément fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique. ed ,” ellipses, Paris (1998).
- [8] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledo, et C. Moreno-Castilla ,“adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of cr (iii) ions,” Langmuir, (1998).
- [9] W. J. Weber JR et B. M. Van Vliet, “Inactivated carbon adsorption of organic from the aqueous phase. ann arbor, mi: ann arbor science publishers, inc,” vol. 2, p. 417-424, 1980.
- [10] H. Aksas, « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013).
- [11] N. Nordine, “Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. analyse cinétique et thermodynamique,” Thèse de doctorat, université Djillali Liabes, faculté des sciences exactes, Sidi bel Abbès , (2018).
- [12] A. hamouche, “Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels,” Thèse de doctorat, Boumerdes, (2013).
- [13] C.H Giles, and D. smith, « a general treatment and classification of the solute adsorption isotherm i. theoretical. journal of colloid and interface science», 47(3):755- 765. doi: 10.1016/0021-9797(74)90252-5. (1974).
- [14] C.H Giles, T.H Macewan, S.N Nakhwa and D. smith, “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).

[15] G. Limousin, J. P. Gaudet, I. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, “Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement,” *Applied geochemistry*, 22:249-275. (2007).

[16] Essington, M.E, “Soil and water chemistry,” CRC Press, New York, (2005).

[17] H. Zeghache, “Etude de l’adsorption des colorants sur un matériau poreux charbon actif,” Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M’hidi, Oum-El-Bouaghi, (2019).

[18] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids,” Part I. solids, *Journal of the American Chemical Society* 38, 2221-2295, (1916).

[19] G. Raj, “surface chemistry,” Krishna prakashan media (2002)

[20] M. Arabi, H. Epouse, “Traitement des margines par irradiation gamma et par adsorption sur différents sols dans les conditions conventionnelles et sous irradiation des micro-ondes. analyse et caractérisation,” Thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2021).

[21] 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)

[22] D. Yadav, M. Kapur, P. Kumar, M.K. Mondal, “Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue,” *Process safety and environmental protection* 94, 402-409, (2015).

[23] M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq, “Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics,” *Sustainability* 7 15302-15318, (2015).

[24] D. Sid, Y. Salem, M. Baitiche, F. Djerboua, N. Boukhalfa, M. Boutahala, “Removal of methylene blue dye from water with low cost nigella sativa seeds waste kinetic, isotherm, and statistical modeling, *Desalination and Water Treatment*,” 197 358–367, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26006>, (2020).

[25] 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.

[26] F. M. H. Freundlich, “Over the adsorption in solution,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.

[27] M. Ben Yahia, M. B. Yahia, F. Aouaini Et Al, “Adsorption of sodium and lithium ions onto helicenes molecules: experiments and phenomenological modeling,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 288, article 110988, 2019.

- [28] S. Knani, N. Khalifa, M. Ben Yahia, F. Aouaini, And M. Tounsi, “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.
- [29] Khalfaoui, A. Nakhli, C. Aguir, A. Omri, M. F. M’henni, and A. B. Lamine, “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).
- [30] L. Sellaoui, T. Depci, A. R. Kul, S. Knani, and A. Ben Lamine, “ 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) .
- [31] Sellaoui, L., Soetaredjo, F.E., Ismadji, S., Bonilla-Petriciolet, A., Belver, C., Bedia, J., Lamine, A.B., Erto, A, “ Insights on the statistical physics modeling of the adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on bentonite-chitosan composite in single and binary systems,” *Chem. Eng. J.* 354, 569–576 (2018).
- [32] M. Ben Yahia, M., Yahya Saeed AlZahrani, H., Ben Yahia, M. “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).
- [33] Alyousef, H., Yahia, M.B., Aouaini, F. “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).
- [34] S. Lagergren, “Theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe,” *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens; Handlingar* 24 1–39, 1898.
- [35] Weber WJ, Morris JC, “Kinetics of adsorption on carbon from solution,” *Journal of the Sanitary Engineering Division*; 89:31-60, 1963.
- [36] Jain CK, Sharma MK, “ Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics,” *Water, Air, and Soil Pollution* 2002; 137:1-19.
- [37] Basibuyuk M, Forster CF, “An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system,” *Process Biochemistry*; 38:1311-1316, 2003.
- [38] A.S. Özcan, A. Özcan, “Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid activated bentonite,” *Journal of Colloid and Interface Science* 276 39-46, (2004).
- [39] M.L Sekirifa, “ Etude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes. application au traitement d’effluent aqueux ,” *Thèse du doctorat, université Badji Mokhtar –Annaba.*(2013).

- [40] Temmar Amina Née Ben Bouabdallah, “Synthese D’un support polypyrrole intercalé dans la bentonite. applications a l’élimination des métaux lourds (Cr⁶⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺),” Thèse de doctorat, université M’hamed Bougara-Boumerdes, (2016).
- [41] J. Wu, D. Chung, “Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer–matrix composite by using activated carbon fibers,” Carbon 40 445-447, (2002).
- [42] <https://www.solechem.com/fr/u/charbon-actif/>, 19:30, 09/06/2023.
- [43] T. Djidel , “étude de la préparation d’un charbon actif à partir des grain d’olives et application sur des rejets industriels,” diplôme de magister, université des sciences et de la technologie Med-BOUDIAF d’Oran,(2011).
- [44] I. Lansari, “ Elimination des colorants textiles par des sorbants naturels,” Thèse de doctorat, université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen, (2021).
- [45] F. Stuber et al, “Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater topics in catalysis,” 33: 3-50, (2005).
- [46] I.U.P.A.C, “Recommendation For Nomenclature Of Thermal Analysis,” London, (1972).
- [47] L. NAIDJA, “Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption,” Magister en chimie, université Mentouri de Constantine, , page 9,10,11,26,27,29,31,32.(2010)

Chapitre III : Discussion des résultats

L'introduction

Dans ce chapitre, nous étudions le phénomène d'adsorption du bleu réactif 19 sur un charbon actif préparé à base de l'écorce d'orange. Notre travail expérimental a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique du département de chimie analytique de l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj.

L'objectif principal est d'évaluer l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du notre colorant et d'étudier la modélisation des isothermes et la cinétique qui y sont associées.

III. 1 L'adsorbant et l'adsorbant

III. 1. 1 L'adsorbant

Le Blue réactif 19 (BR19) est une fine poudre bleu-noir. Obtenue de la Société Nationale de Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie), (Remazol Brilliant Blue R) [1] est un colorant anthraquinonique anionique utilisé pour la teinture des fibres cellulosiques [2] BR19 contient un groupe vinylsulfonyl (-SO₂-CH₂-CH₂-OSO₃Na) sur le cycle benzène unique et un groupe acide sulfonique (-SO₃Na) sur le cycle anthraquinone [3]. C'est un dérivé de l'anthracène et représente une classe importante de polluants organiques souvent toxique et récalcitrants [4]. Les eaux usées contenant du BR19 sont difficiles à traiter dans les systèmes environnementaux à cause de sa structure polyaromatique et de sa stabilité (le BR19 a une demi-vie de 46 ans à pH 7 et 25°C) [5]. Les propriétés de ce colorant sont résumées dans le tableau III.1.

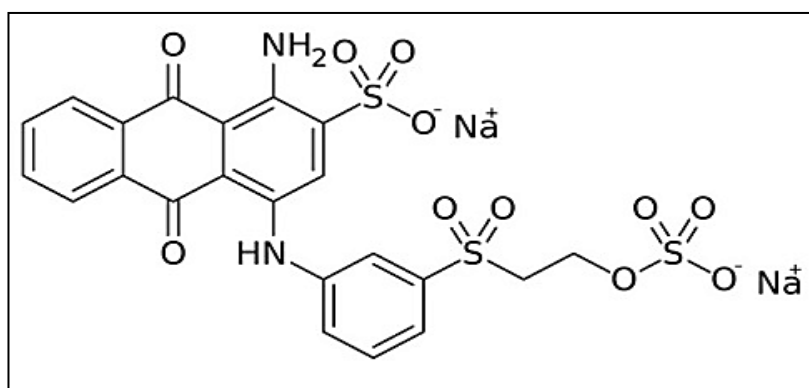


Figure III. 1 : Structure chimique du colorant bleu réactif 19 [6].

Tableau III. 1 : Propriétés de BR19 [7,8,9].

Nom commercial	Remazol bleu brilliant R
Symbole	RBBR
Masse moléculaire	626,54 g/mol
Longueur d'onde d'absorption maximale	595 nm
Groupe fonctionnel	Anthraquinone
Formule moléculaire	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$
Numéro C.I	61,200
Pureté	99 %
État physique	Solide

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 charbon actif commercial, riche en composés organiques biodégradables. Nous avons été conduits à préparer un charbon actif à base d'écorce d'orange.

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenu un traitement physico-chimique, sur la base des données bibliographiques [10,11].

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 [12], 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 [13]. 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 $110^\circ C$, 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 $10^\circ C \text{ min}^{-1}$. Elle est maintenue pendant une heure (1 h) à la température de pyrolyse, puis refroidi jusqu'à température ambiante. La température de carbonisation est $550^\circ C$. L'échantillon pyrolysé est lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le pH atteint ≈ 7 , puis séchés dans une étuve à $110^\circ C$ pendant 24 heures. Après broyage et tamisage d'échantillons, les particules de diamètre inférieur à $150 \mu m$ 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 $800^\circ C$.

La méthode d'analyse utilisée dans notre travail est la spectroscopie ultra-visible.

III. 2 Le spectrophotomètre Ultra-violet

La spectroscopie d'absorption dans l'UV-visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [14].

III. 2. 1 La loi de Beer-Lambert

Elle indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière). L'absorbance est défini comme suit [15] :

$$A_{\lambda} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_{\lambda} l C \quad \text{III.1}$$

Avec [12] :

- ⇒ A_{λ} = Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité).
- ⇒ ϵ = Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité [L/mol/cm].
- ⇒ l = Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée [cm].
- ⇒ C = Concentration de la substance absorbante [mol/L].
- ⇒ I_0 = Intensité lumineuse incidente.
- ⇒ I = Intensité lumineuse transmise.

III. 3 La courbe d'étalonnage du BR19

Nous avons réalisée la courbe d'étalonnage dans un domaine de concentrations allant de 1 à 10 mg/L, préparé par dilution de la solution mère de concentration 1 [g/L], à une température ambiante, puis les solutions diluées sont analysés par spectrophotomètre UV-visible, les λ_{max} du BR19 à des différents pH (3,7,9) sont les même valeurs ($\lambda_{max} = 595nm$). Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure III.2). A partir de cette figure on observe que la courbe est linéaire, donc la loi de Beer Lambert est vérifiée.

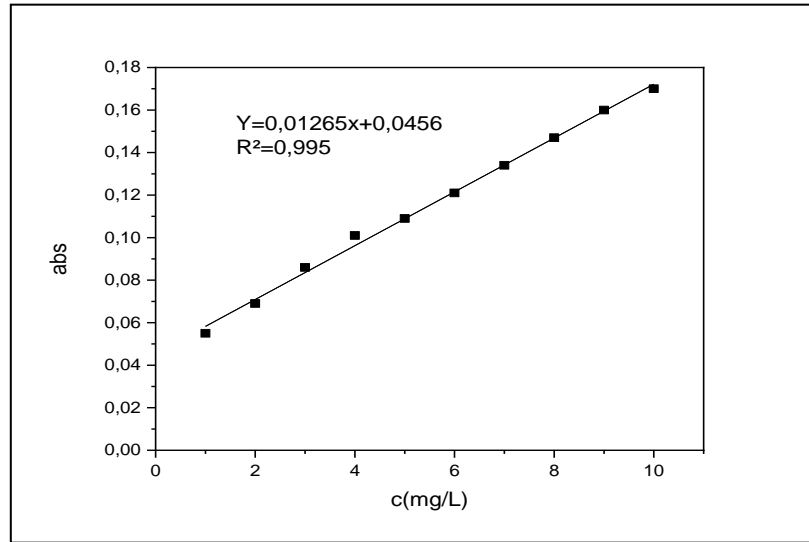


Figure III. 2 : Courbe d'étalonnage du BR19.

III. 4 L'étude paramétrique

L'étude paramétrique du colorant bleu réactif 19 sur un charbon actif a été effectuée selon le mode batch comme suit : les concentrations initiales varient de 10 à 50 [mg/L] préparées à partir d'une solution mère 1 [g/L], tandis que les valeurs de pH sont (2,3,5,7,9 et 11), à température ambiante. La dose du charbon actif préparé est 0,15g a été ajoutée à chaque solution. Les échantillons sont agités pendant une durée 2 heures à une vitesse 250 tr/min, chaque 10 min, des échantillons sont prélevés et placés dans une centrifugeuse à une vitesse de 4000 tr/min et analysés par spectrophotomètre UV- visible à $\lambda_{max} = 595$ nm.

La capacité d'adsorption et les rendements sont calculés par les équations suivantes [16] :

$$Q_t = \frac{(C_0 \times C_e)}{M} \times V \quad \text{III.2}$$

Avec :

Q_t = la quantité adsorbée à l'instant t [mg/g].

C_0 = la concentration initiale en colorant [mg/L].

C_e = la concentration en colorant à l'instant [mg/L].

V = le volume de la solution.

M= la quantité de l'adsorbant en solution.

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

R= le rendement d'adsorption %.

C_0 = la concentration initial en colorant [mg/L].

C_e = la concentration en colorant a l'instant [mg/L].

III. 4. 1 Temps de contact

Pour déterminé le temps de contact à l'équilibre, le protocole expérimental suivi a été réalisé en mode batch avec des solutions de bleu réactif 19 à une concentration de 10 [mg/L], pH 3 et à température ambiante, masse du charbon 0.15 g. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure.III. 3)

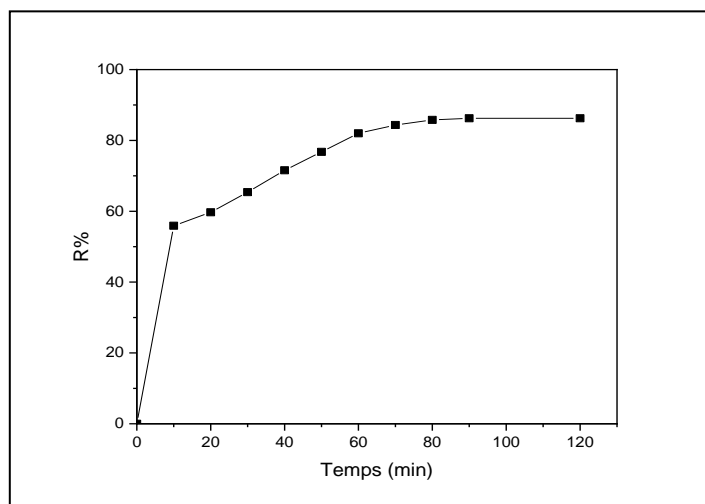


Figure III. 3 : Effet du temps de contact du RB19 (C = 10 mg/L, dose de charbon = 0.15 g/L, temps = 120 min, T= ambiante)

D'après la figure III. 3 on observe une augmentation de la capacité d'adsorption de BR19 avec l'augmentation du temps de contact, atteignant ensuite un plateau après 70 min avec rendement 84,36 %. Les premières 10 min caractérisées par une adsorption rapide de BR19, ce qui peut être expliqué par la présence d'un nombre important de sites actif à la surface du CA. A

mesure que le temps de contact s'allonge les sites d'adsorption commence à saturer ce qui ralentit l'augmentation de le rendement. Après 70 min, le système atteint un plateau d'équilibre, cela peut indiquer que les sites d'adsorption sont quasiment occupés et que l'équilibre entre l'adsorption et désorption est atteint [17].

III. 4. 2 L'effet de pH

Le pH de la solution est un paramètre très important pour comprendre le phénomène d'adsorption donc il est nécessaire de déterminer le pH qui favorise l'adsorption du BR19 sur notre charbon. Dans cette expérience nous avons suivi l'effet du pH à des différentes valeurs (2, 3, 5, 7, 9,11) avec une concentration de 10 mg /L et à température ambiante. Les valeurs de pH sont ajustés par des solutions de NaOH, HCl (0.1 M) les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure.III. 4)

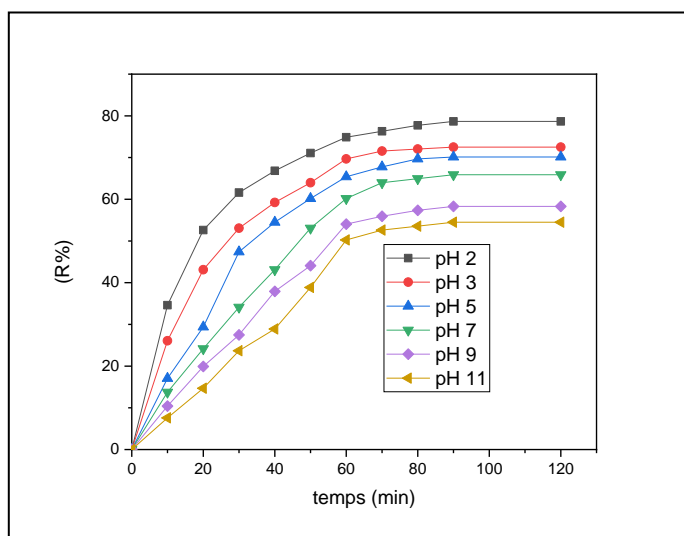


Figure III. 4 : Influence du pH sur le rendement (C= 10 mg/L, dose de charbon=0.15 g/L, temps = 120 min, T= ambiante)

D'après les résultats obtenus nous avons observé que les meilleurs rendements sont obtenus à pH 2 et 3 avec un rendement de 78,67% et 72,51% successivement, nous avons remarqué aussi que lorsque le pH augmente le rendement diminue.

Cette évolution du rendement en milieu d'acide s'explique par l'augmentation des ions H^+ qui rend la surface du charbon actif chargée positivement (les groupements fonctionnels sont à leurs

état protonées), le BR19 possède des groupes sulfonique qu'ils portent des charges négatives, cette différence de charge crée une force électrostatique qui améliore l'élimination du colorant.

Par contre dans des fortes valeurs de pH la concentration d'ions OH^- augmente qui rend la surface du CA chargée négativement (les groupements fonctionnels sont à leur état déprotonés), le colorant anionique est aussi chargé négativement cette similarité de charges conduit à une compétition entre les ions OH^- et le colorant BR19. Les ions OH^- peuvent occuper les sites d'adsorption sur la surface de charbon actif, ce qui limite la disponibilité de ces sites pour le BR19, cela entraîne une diminution du rendement dans un milieu basique [18].

III. 4. 3 L'effet de concentration

Afin de connaître le rôle de la concentration initiale de l'adsorbat dans le processus d'adsorption, nous avons varié les concentrations de 10 à 50 mg/L à pH 3, tous en gardant le reste des conditions précédentes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure.III. 5).

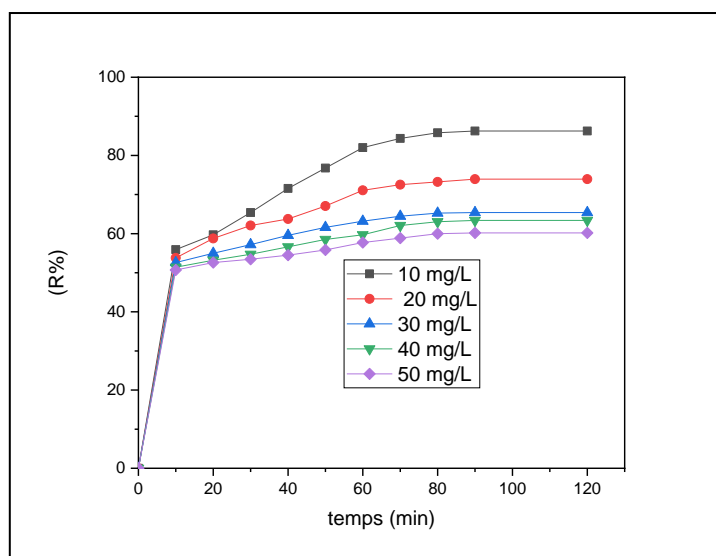


Figure III. 5 : Effet de la concentration de bleu réactif 19 sur l'adsorption (pH= 3, dose du charbon = 0.15 g/L, T= ambiante, temps = 120 min)

D'après cette figure nous observons que le rendement le plus élevé est 86.25% pour la concentration 10 mg/L contrairement la plus petite valeur du rendement est 60% à une concentration 50 mg/L ce que indique une saturation du charbon actif, de plus il existe une force

motrice causée par l'augmentation des molécules du BR19 [19]. Donc on déduit que le rendement augment à faible concentrations et c'est l'inverse de ce qui se passe à forte concentrations.

III. 5 Modélisation des isothermes d'adsorptions

Afin d'analyser la relation d'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration du soluté dans un solvant donné à une température constante (293 K) nous avons réalisé une étude d'isotherme avec les modèles de Langmuir, Freundlich et la physique statistique.

On a trois courbes représentant les résultats de la modélisation des isothermes (a) Langmuir, (b) Freundlich et (c) physique statistique par les figures ci-dessous :

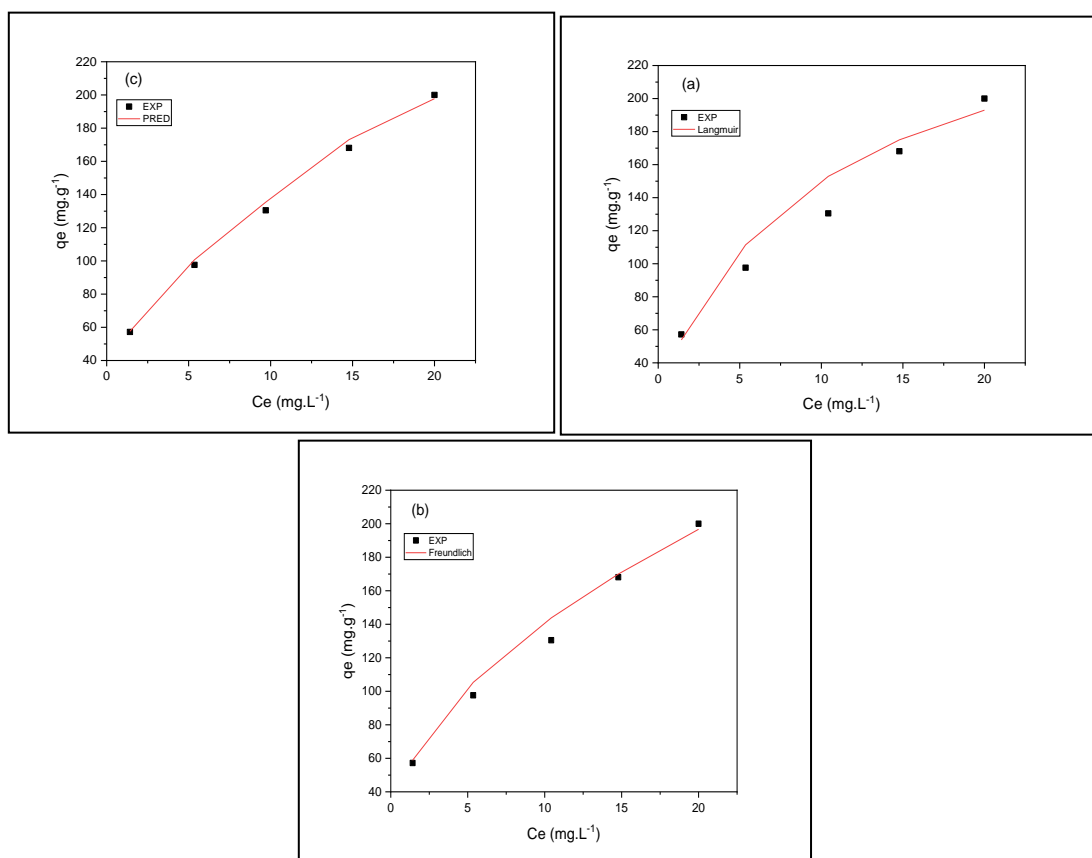


Figure III. 6 : Résultats de la modélisation des isothermes (a) Langmuir, (b) Freundlich et (C) de l'analyse physique statistique.

Les résultats de trois modèles sont résumés dans le tableau III.2 :

Tableau III. 2 : Les valeurs des constants et les équations de Langmuir et de Freundlich et de l'analyse physique statistique.

Température (°K)	Physique statistique						Langmuir	Freundlich	
	n	N_m	n'	C_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	N_{asat}	$ \Delta E $ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R^2	R^2	
293	1,54	152,44	0,65	4,08	235,42	28,23	0,998	0,937	0,987

D'après les résultats de tableau III.2, nous concluons à partir des valeurs du coefficient de corrélation R^2 des trois modèles que la physique statistique donne la bonne représentation de l'adsorption avec $R^2 = 0,998$.

L'analyse physique statistique indique que:

n est supérieure à 1, ce résultat indique que dans ce cas la fixation des molécules de colorant sont perpendiculaire à la surface de charbon et que le processus d'adsorption est multimoléculaire, chaque site adsorbe une ou plusieurs molécules [20], due à leur caractère aromatique l'agrégation des molécules de colorant est favorise et à leur structure planaire qui permet la superposition les molécules et grâce à leurs groupements SO_3^- dans des directions opposées [21]. Le nombre $n'=1/n$, est le nombre d'ancrage qui représente le nombre de sites occupés par une molécule. Dans notre cas $n'=0.65$ une molécule sera adsorbée sur un fragment d'un site.

N_m représente la densité du nombre de sites récepteurs du charbon actif 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 élevée ($N_m=152,44$). La capacité d'adsorption, ou la quantité adsorbée à 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.

Les études énergétiques sont fondamentales pour étudier en profondeur le processus d'adsorption. Le paramètre C_1 est lié à l'énergie d'adsorption des colorants. La valeur d'énergie d'adsorption du colorant ($-\Delta E = 28,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$) est inférieure à 80 kJ.mol^{-1} indiquant qu'il s'agit d'une adsorption physique (interactions de Van der Waals, ou liaison hydrogène) [21].

III. 6 L'étude cinétique

L'étude cinétique de l'adsorption du colorant anionique RB19 sur un CA a été réalisée à un pH 3 et à des concentrations variant entre 10 et 50 mg/L. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et diffusion intra-particulaire.

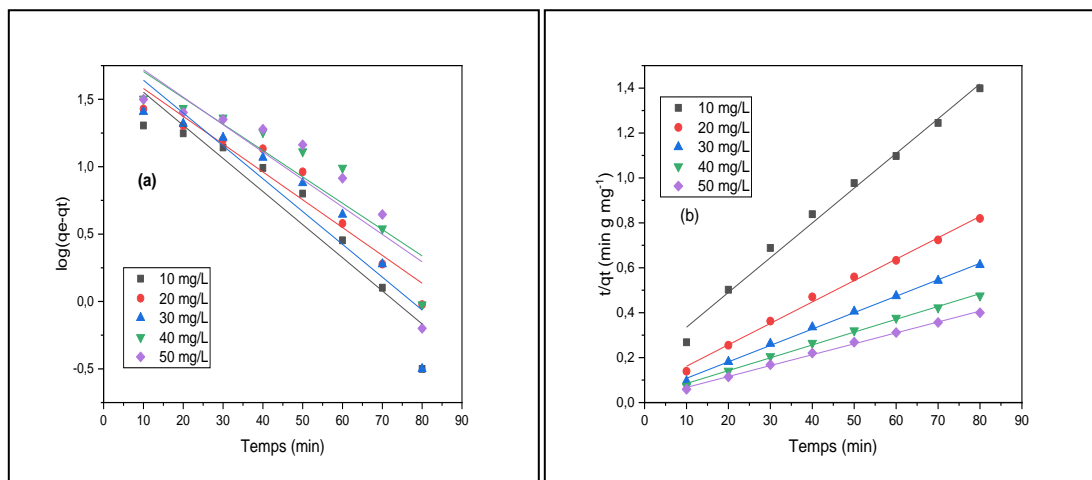


Figure III. 7 : La cinétique d'adsorption (a) modèle pseudo première ordre, (b) modèle pseudo- deuxième ordre.

Tableau III. 3 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption.

C_0 (mg/L)	q_e exp (mg/g)	Pseudo-première ordre			Pseudo-deuxième ordre		
		q_e cal (mg /g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e cal (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
		$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2.303} t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
C (mg.L ⁻¹)							
10	56.24	62,84	0,057	0,899	64,64	0,0013	0,991
20	96.86	61,16	0,048	0,932	104,93	0,0014	0,996
30	128.90	76,82	0,056	0,867	136,80	0,0015	0,998
40	165.56	79,72	0,045	0,842	175,13	0,0012	0,997
50	196.20	83,75	0,047	0,788	205,76	0,0013	0,998

Sur la base de nos résultats, on peut en déduire que la cinétique d'adsorption du BR19 sur le charbon actif suit le modèle de pseudo-deuxième ordre (les coefficients de corrélation R^2 sont de (0,991-0,998)). Les valeurs des quantités calculées (q_e cal) sont très proches à des celles retrouvées expérimentalement (q_e exp). K_2 est un paramètre de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption, elles deviennent une constante lorsque la concentration de colorant augmente. Ceci revient à l'absence de la compétition sur les sites actifs d'adsorption [22].

III. 6. 1 Diffusion intra-particulaire

On utilise l'équation du modèle diffusion intra-particulaire, pour tracer une courbe représentant la quantité de colorant adsorbé (q_t) au temps t en fonction de la racine carré du temps ($t^{1/2}$). Les résultats sont résumés dans le tableau III.3 et la figure III.8.

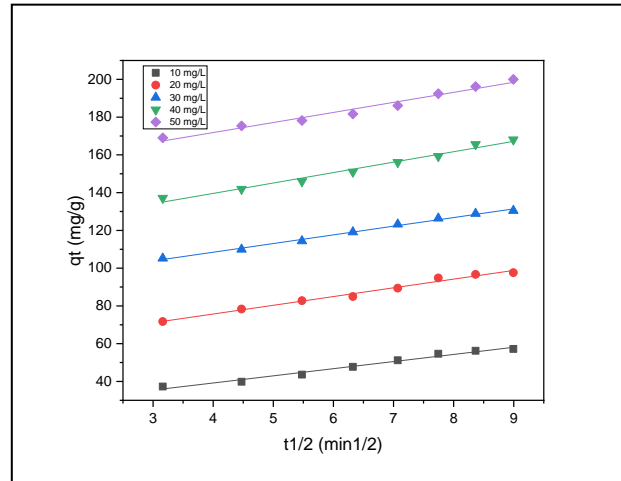


Figure III. 8 : La diffusion intra-particulaire.

Tableau III. 4 : Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire.

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

C_0 (mg/L)	K_{id} (mg/g min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	R^2
10	3,78	24,05	0,982
20	4,62	57,24	0,987
30	4,59	90,08	0,994
40	5,51	117,56	0,982
50	5,32	150,52	0,974

Tableau III.4 présente les différentes constantes de diffusion intra-particulaire, le coefficient de corrélation ($R^2 > 0,974$), K_{id} et C . Nous remarquons que Les constantes de vitesse de diffusion intra-particulaire (K_{id}) augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale de RB19, pour des concentrations variant entre 10 et 50 mg/L les valeurs de K_{id} varient de 3.78 à 5,32. Les valeurs de C (24,05-150,52) peuvent être utilisées pour calculer l'épaisseur de la couche limite, plus C est grand plus l'effet de la couche limite est important. L'augmentation de l'épaisseur de la couche limite engendre une diminution de transfert de matière par la surface externe qui augmente la probabilité d'un transfert de matière dans les pores interne [23].

D'après la figure les courbes sont linéaires indiquent que la diffusion intra-particulaire contrôle le mécanisme d'adsorption [24,25]. Si les courbes linéaires sont passées par l'origine cela indiqu

que cette étape est l'étape limitative, les courbes montrées sur la figure III.8 sont des droites ne passent pas par l'origine. Cela explique que cette étape n'est pas l'étape limitative, le processus d'adsorption est complexe et implique plusieurs mécanismes [26].

Références

Références

- [1] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/59942564>, [accessed, 17:20, 2023].
- [2] I. Morosanu, et al, “valorisation of rapeseed as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous effluents,” *Cellulose chemistry and technology*.
- [3] M. Paja, k and A. Dzieniszewska, “Evaluation of the metallurgical dust Sorbent efficacy in Reactive Blue 19 dye removal from aqueous solutions and textile wastewater,” *Environmental engineering science*, volume 00, number 00, (2020).
- [4] Grac, M.B. Soares, M.T. Pessoa de Amorim, M. Costa-Ferreira, “Use of laccase together with redox mediators to decolorize Remazol Brilliant Blue R,” *Journal of Biotechnology* 89 123–129, (2001).
- [5] C. R. Holkar, A. B. Pandit, D.V. Pinjari, “Bioresour,” *Technol*, 173, 342, (2014).
- [6] Valorisation of rapeseed as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous effluents - Scientific Figure on researchgate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-Reactive-Blue19_fig1_314207865 [accessed 15 May, 2023]
- [7] A.A El-Bindary, et al, “Removal of Reactive Blue 19 from aqueous solution using rice straw fly ash”.
- [8] U. Isah et al, “Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon,” *International Biodeterioration & Biodegradation* xxx 1e9 journal homepage: www.elsevier.com/locate/ibiod, (2015)
- [9] H. Jian Lai, “Adsorption of remazol brilliant violet 5R (RBV-5R) and remazol brilliant Blue R (RBBR) from aqueous solution by using agriculture waste,” *Department of civil and construction engineering, Faculty of engineering and science, Curtin university Malaysia, CDT 250, Miri, Malaysia*, volume 1(1), 11-23 <https://doi.org/10.53623/tasp.v1i1.10>, 2021.
- [10] 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.02.025, 2015.
- [11] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, “Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H_3PO_4 for the removal of basic red 46,” *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.038>, 2013.
- [12] 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).
- [13] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang, X. Xu, and Q. Li, “Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing cyperus alternifolius as precursor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 181, pp. 790–797, (2012).
- [14] W. Derafa, “Synthèse et caractérisation de ligands bases de Schiff et leurs complexes de métaux de transition – Etude électrochimique, élaboration d’électrodes modifiées et tests d’efficacités électro-catalytiques,” *Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas –Sétif-1*, (2016).

- [15] S. Helali, “ Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB),” thèse de doctorat, Université de Lyon, (2012).
- [16] A. M. Farhan, N. M. Salem, A. L. Ahmad, Akl M. Awwad, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by ceratonia siliqua bark,” American Journal of Chemistry, (2012).
- [17] S. Boumaza, A. Yenounne, W. Hachi, F. Kaouah, Y. Bouhamidi, M. Trari, “Application of typha angustifolia (L) dead leaveswasteas biomaterial for the removal of cationic dye from aqueous solution,” International Journal of environmental research, (2018)
- [18] M. Raman, and G. Muthuraman, “Decolorization of red HE-7B by hyparrhenia hirta – a better carbonization method,” vol. 4, no. 4, (2015).
- [19] H. Behloul et al , “New insights on the adsorption of CI-Reactive Red 141 dye using activated carbon prepared from the zncl₂-treated waste cotton fibers: Statistical physics, DFT, COSMO-RS, and AIM studies,” Journal of Molecular Liquids ,(2022).
- [20] M. Khalfaoui, M. H. V. Baouab, R. Gauthier, and A. B. Lamine, “Acid dye adsorption onto cationized polyamide fibers. Modeling and consequent interpretations of model parameter behaviors,” J. Colloid Interface Sci., vol. 296, no. 2, pp. 419–427, (2006).
- [21] M. Khalfaoui, A. Nakhli, C. Aguir, A. Omri, M. F. M’henni, and A. B. Lamine, “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).
- [22] C. Djilani, R. Zaghoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, and A. Lallam, “Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste,” Chem. Eng. J., vol. 189–190, pp. 203–212, 2012, doi: 10.1016/j.cej.02.059, 2012.
- [23] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, “Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by micro wave-induced KOH activation,” Water resources and industry 6, 18-35, (2014).
- [24] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, “Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions,” J. Hazard. Mater. 92 (3) 263–274, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00017-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00017-1), (2002).
- [25] B.H. Hameed, F.B.M. Daud, “Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat,” Chem. Eng. J. 139 (1) 48–55, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.07.089>, (2008).
- [26] S. Kacha, A. Leboukh, F. Mekhalef Benhafsa, “Étude comparative de l’adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois,” Revue des sciences de l’eau, vol. 31, n° 12, (2018).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'industrie textile est responsable de la pollution de l'eau en raison de la présence des colorants textiles toxiques. L'adsorption sur charbon actif s'est avérée une méthode efficace pour traiter cette pollution.

L'objectif de notre travail est l'élimination d'un polluant organique le bleu réactif 19 par adsorption sur le charbon actif obtenu à partir de l'écorce d'orange et d'étudier l'impact des différents paramètres tels que le temps de contact, le pH de la solution et la concentration initiale du colorant avec la modélisation des isothermes et la cinétique d'adsorption.

Les résultats sont :

- Le temps de contact nécessaire pour atteindre le rendement d'adsorption maximal est de 70 minutes.
- Le pH optimal pour obtenir le meilleur rendement est à pH= 3.
- Le rendement le plus élevé était obtenu pour une faible concentration initiale $R = 86.25\%$ pour la concentration 10 mg/L et c'est l'inverse de ce qui se passe à forte concentrations.

En ce qui concerne les résultats des études cinétiques et la modélisation des isothermes on peut conclure que :

- La cinétique d'adsorption du BR19 sur le charbon actif suit le modèle pseudo- deuxième ordre R^2 est proche de 1 (0,998).
- La diffusion intra-particulaire, est une étape contrôlée le mécanisme d'adsorption mais elle n'est pas considérée comme une étape limitative.
- Le modèle d'adsorption correspond de la physique statistique, les molécules du BR19 sont perpendiculaires aux sites d'adsorption et chaque site adsorbe une ou plusieurs molécules.
- L'énergie d'activation est inférieure à 80 kJ.mol^{-1} indiquant qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Notre contribution ouvre de nouvelles perspectives pour la valorisation du charbon actif préparé à partir de des déchets végétaux. Son utilisation dans le processus d'adsorption permet de purifier les eaux usées, réduisant ainsi la pollution et traitant les déchets industriels. Il existe

d'autres paramètres qui affectent la capacité d'adsorption comme effet de température. Nous suggérons d'examiner cet effet lors d'une étude future

Résumé

L'objectif de cette étude est de valoriser un déchet agricole pour l'utiliser dans les traitements des eaux usées issues de l'industrie de textile contenant des colorants. Des tests d'adsorption du colorant bleu réactif (BR19) sur un charbon actif issu de l'écorce d'orange en modifiant plusieurs facteurs qui influencent ce processus. Les conditions optimales sont un pH acide (pH=3), une concentration 10 mg/L et un temps de contact de 70 minutes, ont donné le rendement d'adsorption 86.25%. Le modèle pseudo-deuxième ordre et la diffusion intra-particulaire sont bien adaptés pour simuler la cinétique d'adsorption, tandis que l'isotherme a été parfaitement décrite par le modèle de la physique statistique avec une énergie d'activation ($-\Delta E = 28,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$) indiquant qu'il s'agit d'une physisorption et une capacité d'adsorption maximale $N_{\text{asat}} = 235,42 \text{ mg/g}$.

Les mots clé : Adsorption, Bleu réactif 19 (BR19), cinétiques, charbon actif (CA), isothermes.

Abstract

The objective of this study is to valorize an agricultural waste for its use in treating wastewater from the textile industry containing dyes. Adsorption tests of the reactive blue dye (BR19) were conducted using activated carbon derived from orange peel, while modifying several factors that influence this process. The optimal conditions were found to be an acidic pH of 3, a concentration of 10 mg/L, and a contact time of 70 minutes, which resulted in an adsorption efficiency of 86.25%. The pseudo-second-order model and intra-particle diffusion were well-suited for simulating the adsorption kinetics, while the isotherm was perfectly described by the statistical physics model with activation energy of ($-\Delta E = 28,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$), indicating physisorption, and a maximum adsorption capacity of $N_{\text{asat}} = 235,42 \text{ mg/g}$.

Keywords: adsorption, Reactive Blue19 (RB19), kinetic properties, activated carbon (AC), isotherms.

المخلص

هدف هذه الدراسة هو استغلال النفايات الزراعية لمعالجة مياه الصرف الصناعي لذلك تم إجراء اختبارات الامتزاز باستخدام فحم نشط مستخلص من قشرة البرتقال لامتزاز صبغة اللون الأزرق (BR19)، مع تعديل عوامل تؤثر في هذه العملية أعلى نسبة امتزاز بلغت 86.25 %، وتحققت في وسط حمضي (pH=3)، وتركيز ابتدائي 10 ملغ/لتر، مع زمن اتصال 70 دقيقة. أظهرت النماذج الحركية أن قانون الرتبة الثانية الزائفة ونموذج الانتشار داخل الجسيمات مناسبان تمامًا لمحاكاة حركة امتزاز. تشير طاقة ($-\Delta E = 28,23 \text{ kJ.mol}^{-1}$) إلى وجود توافق نموذج الامتزاز مع نموذج فيزيائي واستطاعة امتصاص تصل إلى أقصاها وتساوي 235.42 مجم / جم.

الكلمات المفتاحية : الامتزاز، الأزرق نشط 19 (RB19)، الخواص الحركية، الكربون المنشط، متساوي الحرارة.