

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

*Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj*

*Faculté des Sciences et de la Technologie*

*Département Génie de l'environnement.*

## ***Mémoire***

*Présenté pour obtenir*

**LE DIPLÔME DE MASTER**

**FILIÈRE : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie des procédés de l'environnement.**

Par

- Mlle. BOURABA Amina
- Mlle. BENSALOUA Baya

### ***Intitulé***

**Élimination du bleu de méthylène et de l'Eriochrome Noir T par le  
charbon actif commercial : Optimisation des paramètres d'adsorption  
par une modélisation avec le plan de Box-Behnken**

*Soutenu le :22/06/2024*

*Devant le Jury composé de :*

<i>Nom &amp; Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Qualité</i>	<i>Établissement</i>
<i>M. H. Eddine Karce</i>	<i>MCB</i>	<i>Président</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. A. Hellati</i>	<i>Prof</i>	<i>Encadrant</i>	<i>Univ-BBA</i>
<i>M. A.Dilmi</i>	<i>MCB</i>	<i>Examineur</i>	<i>Univ-BBA</i>

*Année Universitaire 2023/2024*

# Remerciements

Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude envers Dieu pour nous avoir dotés du pouvoir,  
Du courage et de la patience nécessaires à la réalisation de ce travail.

Nous souhaitons également remercier chaleureusement notre superviseur, M. Abdelhak HELLATI,  
Pour son assistance précieuse, ses conseils avisés et ses orientations éclairées.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à l'équipe des Laboratoires GPE pour leur accueil  
chaleureux et leur soutien, en particulier à M. Fouad MIHOUB et Mlle. Maria FECHOUC.

Nos remerciements sincères vont également aux membres du jury pour leur évaluation et leurs  
commentaires constructifs.

Enfin, nous remercions nos enseignants du département de Génie des procédés de l'environnement pour  
la qualité de la formation qu'ils nous ont dispensée,

Et nous adressons nos remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin,  
À la réalisation de ce travail.

# Dédicaces

من قال انا لها...نالها وانا لها وان ابت رغما عنها اتيت بيها  
الحمد لله حبا وشكرا وامتنانا على البدء والختام  
(واخر دعواهم ان الحمد لله ربي العالمين)  
لم تكن الرحلة قصيرة ولا الطريق محفوف بالتسهيلات لكنني فعلتها فالحمد لله الذي يسر البداية وبلغنا  
النهاية بفضلته وكرمه

وفي اللحظة اكثر فخرا اهدي تخرجي ال من احمل اسمه الذي حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي  
طريق العلم ابي الغالي طاب بك العمر يا سيد الرجال وطبت لي عمرا يا ابي بعد فضل الله ما انا فيه  
يعود الى ابي الرجل الذي لم ينل ولو جزاء بسيطا مما حصلنا عليه والرجل الذي سعى طوال عمره  
ان نكون افضل منه اطال الله لنا في عمرك يا سيد الرجال  
الى ملاكي في الحياة وقرة عيني واعز ما املك غاليتي وجنة قلبي التي سهرت وكانت معي في كل  
حالاتي وظروفي وتحملت كل لحظة الم مررت بيها وساندتني عند ضعفي يكفي ان تعرفي ان لك  
ابنة تنتظر فرصة واحدة لتقدم لك الروح والقلب والعين هدية لما قدمته لاطالما عاهدتك بالنجاح ها انا  
اليوم اتممت وعدي واهديتك اياه امي الغالية حفظك الله  
الى ضلعي الثابت الذي لا يميل وامان ايامي الى من رزقت بهم سندا في هذه الحياة الى من شددت  
عضدي بهم فكانو لي ينابيع ارتوي منها الى من راهنو على نجاحي فكنت عند حسن ضمهم اخوان  
كل باسمه (يعقوب إسحاق)

الى من اعتبرتها اختا منذ اول خطوة دخلت فيها منزلنا فكانت اعز من الأخت في حد ذاتها الى من  
وقفت مع في كل لحظة ضعف شعرت بيها فهونت علي فيها وساعدتني فيها الف تحية شكر وتقدير  
لك يا زوجة اخي

دون ان انسى فرحة منزلنا وسعادة بيتنا وبهجة أيامنا ميرال  
الى صديقة المواقف لا السنين شريكة الدرب والطموح الى من تعبنا معا لنفرح اليوم ونفتخر  
بانجازنا باية

وفي الختام كما قيل كان حلما فاحتمالا ثم اصبح حقيقة لاخيالا فالحمد لله على التمام

● بورابة امينة

# Dédicaces

”وأخر دعواهم أن الحمد لله رب العالمين“

الحمد لله الذي ما تم جهد ولا ختم سعي إلا بفضلله وما تخطى العبد من عقبات وصعوبات إلا بتوفيقه ومعونته

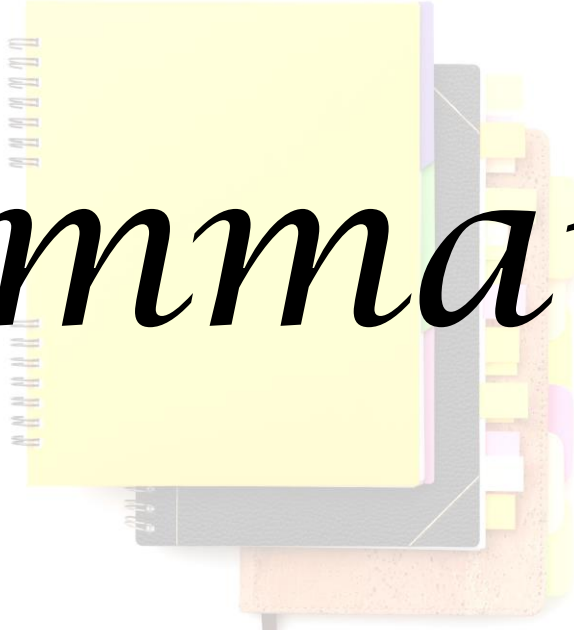
اهدي تخرجي وفرحي الا من اوصاني بهم الرحمن.. إلى من جنة الله تحت قدميها.. إلى من أفنت عمرها من أجل أن تراني في أبهى صحة وسعادة ولو على نفسها إلى من كانت الداعم الأول لتحقيق طموحي، إلى من كانت ملجئي الدائم ويدي اليمنى، إلى من كانت دعواتها الصادقة سر نجاحي، إلى من أبصرت بها طريق حياتي واعتزازي بذاتي، إلى من كانت كتفا لا يميل وإن مالت الدنيا... أمي الحبيبة حفظها الله

إلى الذي ساندني في هذه الدراسة إلى من أحمل اسمه أبي الغالي طاب بك العمر يا سيد الرجال و طبت عمرا يا أبي شكرا لك وقليل الشكر بحقك دمت لي سندا وقوة

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي خيرة أيامي وصفوته اخوتي اسلام وذكرياء.  
إلى التي كاتفنتني ونحن نشق الطريق معا إلى شريكة عملي وصديقة أيامي التي سعينا معا لإنجاز هذا العمل امينة

إلى رفاق الخطوة الأولى والخطوة ما قبل الأخيرة، إلى من كانوا خلال السنين العجاف سحابا ممطرا، إلى رفيقة الروح بلعياضي جنات، إلى معلمتي وشيختي الفاضلة التي آمنت بقدراتي و دعمتي ربي نور الهدى، إلى طالباتي النجيبات اللاتي أضاء القرآن دربهن كل بإسمها اهدي تخرجي اليكم يامن كنتم مصدر القوة والعزيمة لقد كنتم خير رفيق ونعم الصديق أدام الله عليكم الابتسامة والفرح ووفقكم لما تحبون

بن صلوى باية



# *Sommaire*

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des figures	IV
Listes des tableau	VI
Liste des abréviation	VII
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : Présentation générale de la pollution des eaux et des divers types de colorants</b>	
<b>Partie 1 : Pollutions et Environnement</b>	<b>3</b>
I.1-1-Définition	3
I.1-2-Types de pollution	3
I.1.2.a. Pollution de l'air	3
I.1.2.b. Pollution de l'eau	3
I.1.2.c. La pollution des sols	3
I.1.3. Différents types de pollution de l'eau	4
I.1.3.a. Pollution physique	4
I.1.3.b. Pollution chimique	4
I.1.3.c. Pollution biologique	4
I.1.4. Sources de pollution de l'eau	4
I.1.4.1. La pollution naturelle	4
I.1.4.2. La pollution industrielle	
<b>Partie 2 : Les colorants</b>	<b>6</b>
I.2.1. Historique	6
I.2.2. Définition	6
I.2.3. Classification des colorants	6
I.2.3.1. Classification chimique	6
I.2.3.2. Classification tinctoriale	8
I.2.4. Utilisation des colorants	9
I.2.5. Toxicité des colorants	9
I.2.6. Les colorants et leur impacts Environnementaux	10
I.2.7. Bleu de méthylène	11
I.2.7.1. Définition	11
I.2.7.2. Propriétés Physiques et Chimiques	12
I.2.7.3. Toxicité du bleu de méthylène	12
I.2.8. Noir Ériochrome T	12
I.2.8.1. Définition	12
I.2.8.2. Propriétés Physiques et Chimiques du Noir ériochrome T	13
I.2.8.3. Toxicité du Noir ériochrome T	13
<b>Chapitre II : Généralités sur l'adsorption et les adsorbants</b>	
<b>Partie 1 : Adsorption</b>	<b>14</b>
II.1.1. Introduction	14
II.1.2. Définition de l'adsorption	14
II.1.3. Types d'adsorption	15
II.1.4. Mécanismes d'adsorption	15
II.1.5. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption	16
II.1.6. Isothermes d'adsorption	17

II.1.7. Modélisation des isothermes	19
II.1.7.1. Modèle de Langmuir	19
II.1.7.2. Modèle de Freundlich (1909)	20
II.1.8. La Cinétique d'adsorption	21
<b>Partie 2 : Les adsorbants</b>	<b>22</b>
II.2.1. Introduction	22
II.2.2. Choix d'adsorbant	22
II.2.3. Les adsorbants (propriétés générales)	22
II.2.4. Les grands types d'adsorbants	23
II.2.4.1. Les charbons actifs	23
II.2.4.2. Les zéolithes	23
II.2.4.3. Les alumines activées	23
II.2.4.4. Les gels de silice	23
II.2.4.5. Les argiles activées	23
II.2.5. Application de l'adsorption	23
II.2.6. Les avantages et les inconvénients	24
<b>Chapitre III : charbon actif</b>	
III.1. Introduction	25
III.2. Définition	25
III.3. Origine et fabrication	25
III.3.1. Origine	25
III.3.2. Fabrication	26
III.3.2.1. Procédé physique	26
III.3.2.2. Procédé chimique	26
III.4. Propriétés du charbon actif	26
III.4.1. indice d'iode	26
III.4.2. indice de mélasse	27
III.4.3. Densité apparente	27
III.4.4. Indice de dureté/abrasion	27
III.4.5. Teneur en cendres	27
III.4.6. Activité du tétrachlorure de carbone	27
III.4.7. Distribution granulométrique	28
III.5. Les différentes formes du charbon actif	28
III.5.1. Les charbons actifs en grain (CAG)	28
III.5.2. Les charbons actifs en tissu (CAT)	28
III.5.3. Les charbons actifs en poudre (CAP)	28
III.6. Les propriétés des adsorbant	29
III.6.1. Structure poreuse ( Texture )	29
III.6.2. Structure cristalline	29
III.6.3. Structure chimique	30
III.7. Utilisations du charbon actif	30
III.7.1. Utilisation de CAP	31
III.7.2. Utilisation de CAG	31

## Chapitre IV : Etude expérimentale

<b>Partie 1 : Matériels et Méthodes</b>	<b>32</b>
IV.1.1. Introduction	32
IV.1.2. L'objectifs du travail	32
IV.1.3. Matériels, produits et appareillages	32
IV.1.3.a. Matériels	32
IV.1.3.b. Appareillages	32
IV.1.3. b.1. Spectroscopie UVVISIBILE	32
IV.1.3.c. Produits Utilisés	34
IV.1.4. Préparation des solutions mère du bleu de méthylène et de l'Eriochrome noire T	34
IV.1.5. Étude Eriochrome noire T et bleu de méthylène par la spectrophotométrie UV-VISIBLE	35
IV.1.6. Etalonnage de solution	35
IV.1.7. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption	37
IV.1.8. Les formules utilisées	38
<b>Partie 2 : Résultats et discussions</b>	<b>39</b>
IV.2.1. Effet de la masse	39
IV.2.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	40
IV.2.3. Effet de pH	42
IV.2.4. Effet de la Concentration	43
IV.2.5. Isothermes d'adsorption	44
IV.2.5.1. Isothermes de Langmuir	45
IV.2.5.2. Isothermes de Freundlich	46
<b>Chapitre V : plans d'expériences</b>	
V.1. Introduction	49
V.2. Définition des plans d'expériences	49
V.3. Les avantages des plans d'expériences	49
V.4. Typologie des plans d'expérience	49
V.5. La surface de réponse	50
V.6. Vocabulaire	50
V.6.1. Facteur	50
V.6.2. Réponses	50
V.6.3. Matrice d'expérience	51
V.6.4. Effet d'un facteur	51
V.6.5. Interaction	51
V.6.6. Modèle mathématique	52
V.7. Plans de Box-Behnken	52
V.7.1. Propriétés des plans de Box-Behnken	52
V.8. Modélisation	52
V.8.1. Le principe de l'expérimentation	52
V.8.2. La matrice	53
V.8.2.b. Diagramme de Pareto pour	55
V.8.2.c. Le coefficient de détermination $R^2$ pour	56
V.8.2.d. Equation de régression en unités non codées pour	56
V.8.3. Analyse de la variance (DOE)	56
V.8.4. Les graphiques de contour	61
V.8.5. Optimisation	62
Conclusion générale	64
Références bibliographiques	65



## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Structure chimique des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes, (d) xanthènes, (e) triphénylméthanés, (f) phtalocyanines, (g) nitrosés.	7
<b>Figure 2 :</b> Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau	11
<b>Figure 3 :</b> Structure chimique du noir eriochrome T	11
<b>Figure 4 :</b> Structure chimique de bleu de méthylène	13
<b>Figure 5 :</b> Le phénomène d'adsorption	14
<b>Figure 6 :</b> Etapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010).	16
<b>Figure 7 :</b> Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.	19
<b>Figure 8 :</b> CA en grain (CAG)	28
<b>Figure 9:</b> CA en tissu (CAT)	28
<b>Figure 10 :</b> CA en poudre (CAP)	29
<b>Figure 11:</b> Représentation graphique de la structure des pores sur du charbon actif	29
<b>Figure 12 (a)</b> Carbone graphité	30
<b>Figure 12 (b)</b> Carbone non graphité	30
<b>Figure 13:</b> Spectroscopie UV-VISIBLE utilisé (SHIMADZU UV-1900 i)	34
<b>Figure 14:</b> Solutions mères de Eriochrome noire T et de bleu de méthylène.	34
<b>Figure 15:</b> Spectre d'adsorption de bleu de méthylène (BM)	35
<b>Figure 16 :</b> Spectre d'adsorption de Eriochrome noire T	35
<b>Figure 17 :</b> Préparation d'une série des solutions des différentes concentrations des colorants	36
<b>Figure 18 :</b> Les courbes d'étalonnage De NET et de BM	36
<b>Figure 19 :</b> Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.	39
<b>Figure 20 :</b> Influence de la masse sur l'adsorption du NET sur le C.A.	40
<b>Figure 21 :</b> Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P	41
<b>Figure 22 :</b> Cinétique d'adsorption du NET sur le C.A.P	41
<b>Figure 23 :</b> Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.	42
<b>Figure 24:</b> Influence du pH sur l'adsorption du NET sur le C.A.P.	42

<b>Figure 25:</b> Effet de la Concentration du BM sur le C.A.P.	<b>43</b>
<b>Figure 26 :</b> Effet de la Concentration du NET sur le C.A.P.	<b>44</b>
<b>Figure 27 :</b> L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P.	<b>44</b>
<b>Figure 28 :</b> L'isotherme d'adsorption du NET sur le C.A.P.	<b>45</b>
<b>Figure 29 :</b> Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Modèle de Langmuir	<b>46</b>
<b>Figure 30 :</b> Modélisation des isothermes sur l'adsorption du NET sur le C.A.P. Modèle de Freundlich	<b>46</b>
<b>Figure 31 :</b> Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P. Modèle de Langmuir	<b>47</b>
<b>Figure 32 :</b> Modélisation des isothermes sur l'adsorption du NET sur le C.A.P. Modèle de Freundlich	<b>47</b>
<b>Figure 33 :</b> entrée et sortie d'une expérience	<b>49</b>
<b>Figure 34 :</b> Illustration de l'effet d'un facteur	<b>51</b>
<b>Figure 35 :</b> Illustration d'une interaction	<b>51</b>
<b>Figure 36:</b> Plan de Box-Behnken pour trois facteurs	<b>52</b>
<b>Figure 37 :</b> Diagramme de Pareto des effets normalisés de BM	<b>55</b>
<b>Figure 38 :</b> Diagramme de Pareto des effets normalisés de NET	<b>55</b>
<b>Figure 39 :</b> Diagramme des effets principaux pour le BM	<b>57</b>
<b>Figure 40 :</b> Diagramme des effets principaux pour le NET	<b>58</b>
<b>Figure 41 :</b> Diagramme des effets d'interactions de BM	<b>59</b>
<b>Figure 42 :</b> Diagramme des effets d'interactions de NET	<b>60</b>
<b>Figure 43 :</b> Graphique de contour du taux d'élimination de BM	<b>61</b>
<b>Figure 44 :</b> Graphique de contour du taux d'élimination de NET	<b>62</b>
<b>Figure 45:</b> Optimisation des réponses pour le BM	<b>62</b>
<b>Figure 46 :</b> Optimisation des réponses pour le NET	<b>63</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	<b>6</b>
<b>Tableau 2</b> . Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	<b>15</b>
<b>Tableau 3</b> : Formes linéaires du modèle de Langmuir	<b>20</b>
<b>Tableau 4</b> : Classification des pores	<b>29</b>
<b>Tableau 5</b> : Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A	<b>39</b>
<b>Tableau 6</b> : Influence de la masse sur l'adsorption du NET sur le C.A	<b>39</b>
<b>Tableau 7</b> : Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.	<b>40</b>
<b>Tableau 8</b> : Cinétique d'adsorption du NET sur le C.A.P.	<b>41</b>
<b>Tableau 9</b> : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P	<b>42</b>
<b>Tableau 10</b> : Influence du pH sur l'adsorption du NET sur le C.A.P	<b>42</b>
<b>Tableau 11</b> : Effet de la Concentration du BEM sur le C.A.P	<b>43</b>
<b>Tableau 12</b> : Effet de la Concentration du NET sur le C.A.P	<b>43</b>
<b>Tableau 13</b> : L'isotherme d'adsorption du BEM sur le C.A.P	<b>44</b>
<b>Tableau 14</b> : L'isotherme d'adsorption du NET sur le C.A.P	<b>45</b>
<b>Tableau 15</b> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le CAP	<b>47</b>
<b>Tableau 16</b> : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du NET sur le CAP	<b>47</b>
<b>Tableau 17</b> : Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken (BM)	<b>53</b>
<b>Tableau 18</b> : Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken (NET)	<b>53</b>
<b>Tableau 19</b> : Plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales (BM)	<b>53</b>
<b>Tableau 20</b> : Plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales (NET)	<b>54</b>
<b>Tableau 21</b> : Récapitulatif du modèle pour le BM	<b>56</b>
<b>Tableau 22</b> : Récapitulatif du modèle pour le NET	<b>56</b>
<b>Tableau 23</b> : L'analyse de la variance pour le BM	<b>57</b>
<b>Tableau 24</b> : L'analyse de la variance pour le NET	<b>57</b>

## Liste des abréviations

<b>CA</b>	Charbon Actif
<b>pH</b>	Potentiel Hydrogène
<b>ETM</b>	Elément trace métallique
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène.
<b><math>\lambda</math> max</b>	Longueur d'onde maximale.
<b>CAG</b>	Charbon Actif Granulé.
<b>CAP</b>	Charbon Actif en Poudre
<b>UV-visible</b>	Ultra-Violet- visible.
<b>IUPAC.</b>	International Union of Pure and Applied Chemistry

## Résumé

Ce mémoire se concentre sur l'élimination efficace des colorants bleu de méthylène et Eriochrome Noir T de l'eau, en utilisant du charbon actif commercial comme adsorbant. L'objectif principal est d'optimiser les paramètres clés d'adsorption, notamment le pH, la concentration et la masse de charbon, grâce à une modélisation basée sur le plan de Box-Behnken. Les résultats de cette étude fourniront des informations précieuses sur les conditions optimales pour l'élimination maximale de ces polluants, contribuant ainsi à des stratégies de traitement de l'eau plus efficaces et durables.

## ملخص

ترتكز هذه المذكرة على الازالة الفعالة لاصباغ الميثيلين الأزرق والارويكروم الأسود T من الماء باستخدام الكربون النشط التجاري كمادة ماصة الهدف الرئيسي هو تحسين معاملات درجة الحموضة الرئيسية بما في ذلك الرقم الهيدروجيني والتركيز وكتلة الكربون من خلال النمذجة المستندة الى مستوي Box-Behnken وستوفر نتائج هذه الدراسة معلومات قيمة عن الظروف المثلى لإزالة هذه الملوثات الى اقصى حد وبالتالي المساهمة في استراتيجيات معالجة المياه اكثر كفاءة واستدامة

## Abstract

This dissertation focuses on the efficient removal of methylene blue and Eriochrome Black T dyes from water, using commercial activated carbon as an adsorbent. The main objective is to optimize key adsorption parameters, including pH, concentration and carbon mass, through modeling based on the Box-Behnken plane. The results of this study will provide valuable information on the optimal conditions for the maximum removal of these pollutants, thereby contributing to more efficient and sustainable water treatment strategies.



# *Introduction générale*

## Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, Urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [1].

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilise dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Il peut provoquer des brulures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux. Son inhalation peut donner lieu a des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brulure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [1].

L'Eriochrome noir T est utilisé comme indicateur en chimie analytique. Il est également utilisé dans la détection des métaux des terres rares. Il trouve des applications dans la teinture et l'impression de tissus en laine, la teinture de la soie et du nylon ainsi que dans la teinture du cuir. Il peut être utilisé dans la détermination spectrophotométrique du chlorhydrate de diphenhydramine dans les préparations pharmaceutiques. En tant qu'indicateur complexométrique, il est utile dans la détermination de la dureté de l'eau[1].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents charges en colorants.

Ces dernières années, les charbons actifs, ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption[1].

La méthode des plans d'expériences, consiste en un ensemble homogène d'outils et de méthodes algébrique et statistiques visant à établir et à analyser les relations existantes entre les grandeurs étudiées (réponses) et leurs sources de variation (facteurs). Les deux principales utilisations de la méthode des plans d'expérience sont La technique du screening qui permet de déterminer parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui sont les plus influents sur la variation de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème et La méthodologie des surfaces de

réponses qui consiste à calculer les variations des réponses en fonction des facteurs jugés précédemment influents. [2].

L'objectif principal de notre travail est l'étude de dépollution par charbon actif (commercial) d'une eau contaminée par le colorant Bleu de méthylène et L'Eriochrome noir T il s'agit des effets de concentration, de pH, temps de contact et de la masse et en fait la modalisation de box-behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur l'élimination des colorants.

Ce mémoire est organisé en cinq chapitres distincts. Après une introduction générale, le premier chapitre traite de la présentation générale de la pollution des eaux et des différents types de colorants. Dans le deuxième chapitre, nous examinerons les concepts généraux de l'adsorption et des adsorbants. Le troisième chapitre sera dédié au charbon actif, tandis que le quatrième chapitre portera sur l'étude expérimentale. Le cinquième chapitre abordera le plan d'expérience. Enfin, une conclusion générale sera suivie des références bibliographiques regroupées à la fin du mémoire.





*Chapitre I :*  
*Présentation générale de la*  
*pollution des eaux et des*  
*divers types de colorants*

## **Partie 1 : Pollutions et Environnement**

### **I.1-1-Définition :**

La pollution, c'est tout ce qui altère notre environnement ou notre santé, habituellement sous forme de substances, mais aussi sous forme d'ondes. La pollution s'attaque à l'air, à l'eau, au sol, à nos oreilles, à nos yeux...

La pollution se caractérise par la détérioration d'un environnement suite à l'introduction de substances polluantes, qu'elles soient chimiques, génétiques ou énergétiques. Bien que largement imputée aux activités humaines, une analyse approfondie révèle également des causes naturelles telles que les éruptions volcaniques, les tempêtes et les séismes, en complément de la responsabilité humaine centrale dans ce phénomène [3].

### **I.1-2-Types de pollution**

#### **I.1.2.a. Pollution de l'air :**

**La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique)** est une modification de la composition de l'air par des polluants nuisibles à la santé et à l'environnement. Elle est parfois caractérisée par des mesures de polluants — gazeux, particuliers, et peut-être liquides — présents dans l'air.

La pollution de l'atmosphère peut ainsi être vue comme une présence dans l'air, d'un ajout d'agents chimiques, biologiques ou physiques ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels [4].

Ces polluants proviennent des activités humaines ou de la nature.

#### **I.1.2.b. Pollution de l'eau :**

Un milieu aquatique est dit pollué lorsque son équilibre a été modifié de façon durable par l'apport en quantités trop importantes soit de substances plus ou moins toxiques, d'origine naturelle ou issues d'activités humaines, soit encore d'eaux trop chaudes.

Ces pollutions peuvent entraîner divers types de nuisances : augmenter la mortalité de certaines espèces animales ou végétales jusqu'à parfois les faire disparaître, altérer leurs capacités physiologiques, détériorer la qualité de l'eau au point de la rendre impropre à certains usages, comme l'alimentation humaine [5].

#### **I.1.2.c. La pollution des sols :**

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain...). Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une re concentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux). Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluant(s) ou contaminant(s) susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques [6].

### **I.1.3. Différents types de pollution de l'eau :**

#### **I.1.3.a. Pollution physique :**

Il s'agit d'une pollution qui se traduit par la présence des particules de taille et de matière très variés dans l'eau ; qui lui confèrent un caractère trouble. On distingue aussi les matières décantées (plus lourds que l'eau elle-même), les matières flottables (plus légères que l'eau elle-même) et les matières non séparables (de même densité que l'eau). La pollution physique désigne autre type de pollution, telle que la pollution thermique due à la température élevée qui cause une diminution de la teneur en oxygène dissous ainsi qu'une réduction de la solubilité des gaz, et la pollution radioactive où la radioactivité des eaux naturelles est peut-être d'origine naturelle ou artificielle (énergie nucléaire) [7].

#### **I.1.3.b. Pollution chimique :**

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eaux, par exemple : les nitrates, les phosphates, l'ammoniac et autres sels, ainsi que des ions métalliques. Ces substances exercent un effet toxique sur les matières organiques et les rendent plus dangereuses.

Les polluants chimiques sont classés à l'heure actuelle en cinq catégories : Les substances chimiques dites indésirables, les pesticides, les produits apparentés, les détergents et les colorants et autres éléments toxiques [7].

#### **I.1.3.c. Pollution biologique :**

Par définition, une pollution biologique est issue du milieu lui-même. C'est par le surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux micro ou macroscopiques qu'un déséquilibre du milieu environnant peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents. Ce surdéveloppement est généralement la conséquence d'une action humaine : enrichissement en nitrates d'un milieu (rejets organiques), développement de virus, de bactéries, modification de la température d'un milieu (rejet d'eau chaude), introduction d'espèces invasives, etc... [7].

### **I.1.4. Sources de pollution de l'eau :**

#### **I.1.4.1. La pollution naturelle :**

Ce type de pollution affecte rarement les ressources en eau, il s'agit de l'éruption volcanique, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures ou encore lorsque l'eau entre en contact avec des gisements minéraux, en déclenchant des réactions de dissolution ou d'érosion, entraînant la libération de concentrations inhabituelles en métaux lourds [7].

#### **I.1.4.2. La pollution industrielle :**

C'est la plus importante pollution, générée principalement par les industries minières au niveau des différentes étapes du traitement des minerais métalliques. Ces derniers libèrent une grande variété de substances métalliques, qui contribuent de façon cruciale à la mise en circulation des ETM et à leur distribution dans les sols, les sédiments, les nappes d'eaux et les végétaux. En effet, des niveaux élevés de composés d'azote et de cyanure (ammoniac, nitrate, nitrite) peuvent également être trouvés dans les eaux des sites miniers, en provenance de la lixiviation en tas et des produits d'abattage par explosifs. Le drainage des acides et des contaminants de lixiviation est la plus importante source d'impacts sur la qualité de l'eau liés à l'extraction des minerais métalliques [7].

## Partie 2 : Les colorants

### I.2.1. Historique :

C'est en 1856 que le premier colorant artificiel fut découvert par hasard par William Henry Perkin : la mauvéine, un dérivé de l'aniline contenu dans le goudron de houille. La mauvéine est en réalité le mélange de mauvéine A (majoritaire) et de la mauvéine B (minoritaire) [8].

### I.2.2. Définition :

Les colorants sont définis comme étant des produits capables de teindre une substance d'une manière durable. Ils consistent en un assemblage de groupements chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des doublets non liants ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements se caractérisent par leur capacité à absorber certains rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 780 nm) [9].

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

GROUPES CHROMOPHORES	GROUPES AUXOCHROMES
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitrosés (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyle (-C=CH <sub>2</sub> ) ou Méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

### I.2.3. Classification des colorants :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [9].

#### I.2.3.1. Classification chimique :

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

##### a) Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (figure1.(a)). Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les polyazoïques.

**b) Colorants anthraquinoniques :**

L'anthraquinone est un dérivé de l'anthracène. Il existe à l'état naturel dans certaines plantes. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau qu'ionique (figure 1.(b))

**c) Colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo (figure 1.(c)). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

**d) Colorants xanthènes :**

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques (figure 1.(d)). Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence

**e) Colorants triphénylméthanés :**

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane, pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles, liés à un carbone central (figure 1.(e)). Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

**F) phtalocyanines :**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome central métallique (figure 1.(f)). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique

**g) Colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (figure 1.(g)).

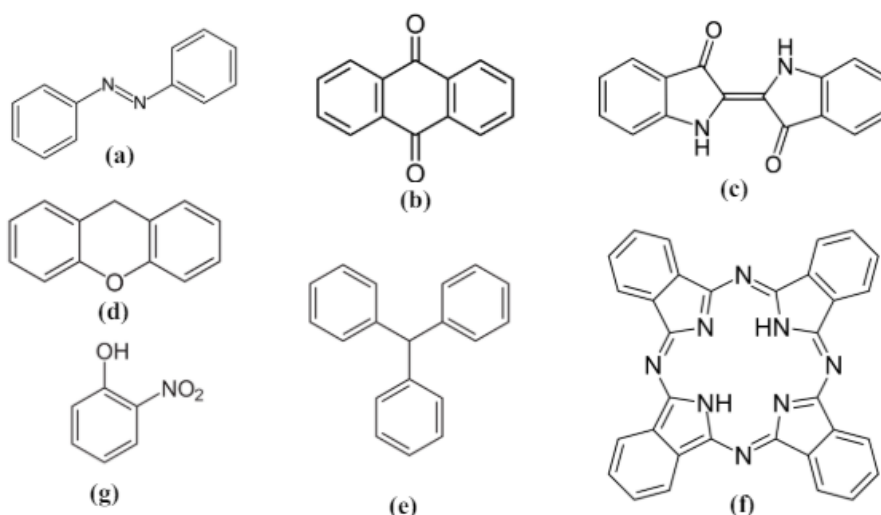


Figure 1: Structure chimique des colorants : (a) azoïques, (b) anthraquinones, (c) indigoïdes, (d) xanthènes, (e) triphénylméthanés, (f) phtalocyanines, (g) nitrosés.

### **I.2.3.2. Classification tinctoriale :**

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles et sur la nature de fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes

#### **a) Colorants basiques ou cationiques :**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide telles que les fibres synthétiques acryliques. La plupart des colorants basiques sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques

#### **b) Colorants acides ou anioniques :**

Les colorants acides ou anioniques sont très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes chimiques de colorants : azoïques et anthraquinoniques. Ils teignent la laine et la soie à 100°C à partir de solutions acides en donnant des colorations vives et solides. Ces colorants présentent une bonne affinité pour certains textiles synthétiques, comme les polyamides

#### **c) Les colorants développés ou azoïques insolubles**

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

#### **d) Les colorants de cuve**

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

#### **e) Les colorants réactifs**

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

#### **f) Les colorants directs**

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

#### **h) Les colorants à mordants**

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

#### **i) Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [9].

### **I.2.4. Utilisation des colorants :**

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs [10].

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

- pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (industrie automobile etc..). Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc [11].

### **I.2.5. Toxicité des colorants :**

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé ou la survie chez toute forme de vie (animale telle qu'un être humain, végétale, fongique, bactérienne), qu'il s'agisse de la vitalité de l'entité ou d'une de ses parties (ex. : foie, rein, poumon, cœur, chez l'animal). La toxicité dépend de la structure atomique ou moléculaire du composé, et donc de son interaction avec la matière vivante. La science qui étudie les substances toxiques est appelée toxicologie quand elle concerne l'Homme et écotoxicologie quand elle concerne les espèces et écosystèmes [12].

La toxicité peut se manifester de deux façons :



**a) Directement au niveau d'une espèce : on distingue alors :**

- La toxicité aigüe, c'est-à-dire en cas d'administration massive et en une fois du xénobiotique (empoisonnement). Les effets sont alors immédiats ;
- La toxicité subaigüe, due à une absorption chronique pendant plusieurs mois (alcool). Les effets n'affectent en général que certains organes ;
- La toxicité chronique ou à long terme, où il y a sommation des doses absorbées jusqu'à atteindre la dose seuil, dans le cas de produits cumulatifs comme le plomb. Il se peut aussi qu'il y ait sommation des effets comme dans le cas des substances irritantes (tabagisme passif) ou mutagènes

**b) Par accumulation tout au long d'une chaîne alimentaire (bioaccumulation) :**

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

**I.2.6. Les colorants et leur impacts Environnementaux :**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [11].

- **Bio-accumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (Figure 2).

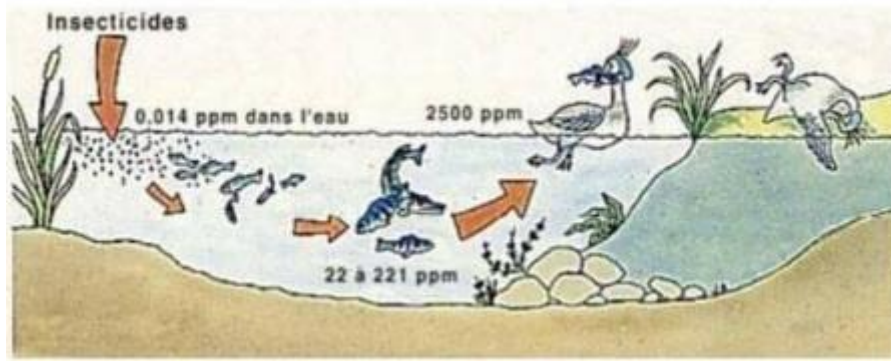


Figure 2 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau

## I.2.7. Bleu de méthylène :

### I.2.7.1. Définition :

Le bleu de méthylène, connu aussi sous l'appellation chlorure de méthylthioninium, est un dérivé de la phénothiazine, composé chimique à l'origine de divers médicaments et colorants. Le bleu de méthylène est lui-même utilisé comme médicament et comme colorant (notamment en biochimie et en bactériologie), son action résidant essentiellement sur ses propriétés d'oxydoréduction. C'est un solide se présentant sous forme de cristaux inodores solubles dans l'eau et, bien qu'un peu moins, dans l'éthanol. A l'état pur, il est sous forme de poudre vert foncé ou brune. En solution, il peut être commercialisé sous sa forme oxydée (de couleur bleue) ou sous sa forme réduite (incolore). Le passage de sa forme oxydée à sa forme réduite ou inversement entraîne ainsi un changement de couleur, cette dernière permettant de donner des indications sur la nature du milieu dans lequel il se trouve. Utilisé comme colorant, il permet par exemple de visualiser des bactéries, de colorer les tissus ou encore les acides nucléiques (ADN et ARN) [13].

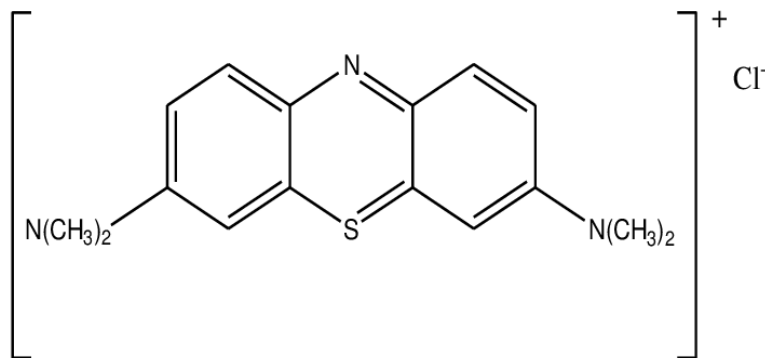


Figure 3 : Structure chimique du Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ne correspond à aucune des catégories listées dans notre classification. C'est un colorant de la catégorie des thiazines, caractérisé par un noyau de phénothiazine et ayant la formule chimique  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ .

### I.2.7.2. Propriétés physiques et Chimiques [14]:

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

- État physique : Solide
- Aspect : Vert foncé
- Odeur : Inodore
- Température de décomposition : 190 °C pH 3 - 4.5 (1 %) Solide
- Hydrosolubilité : 40 g/L (20°C)
- Coefficient de partage : (n-octanol/eau)
- Pression de vapeur : négligeable
- Formule moléculaire : C<sub>16</sub> H<sub>18</sub> Cl N<sub>3</sub> S
- Masse molaire : 319.85
- Taux d'évaporation : Sans objet – Solide

### I.2.7.3. Toxicité du bleu de méthylène :

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administrée ne doit pas dépasser 7 mg/kg.

Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux.

L'exposition aiguë à ce produit causera :

- ▷ **Exposition externe** : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ▷ **Par l'inhalation** : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ▷ **Par l'ingestion** : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, Confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [15].

### I.2.8. Noir Ériochrome T:

#### I.2.8.1. Définition :

Le Noir Ériochrome T est un colorant azoïque mis en évidence par la présence d'un groupement azoïque (avec le groupe fonctionnel N=N). Sa formule chimique partiellement développée peut s'écrire : HOC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N=NC<sub>10</sub>H<sub>4</sub>(OH)(NO<sub>2</sub>)SO<sub>3</sub>Na [16].

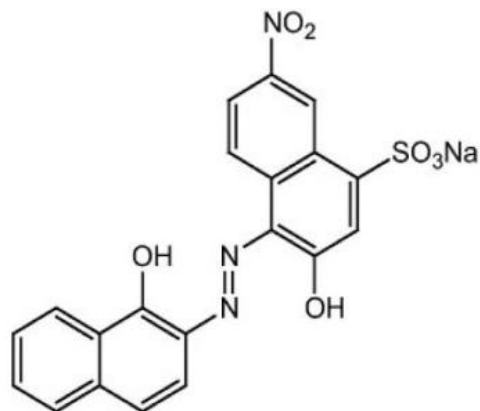


Figure 4 : Structure chimique du noir ériochrome T

### I.2.8.2. Propriétés physiques et Chimiques du Noir ériochrome T : [17].

- Apparence : poudre noire
- Formule brute: C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>7</sub>S
- Masse molaire :461.38g/mol
- Longueur d'onde maximale :540 nm
- Solubilité dans l'eau (20°C) :50g/l
- Solubilité dans l'éthanol (20°C) :2 g/l

### I.2.8.3. Toxicité du Noir ériochrome T :

- **Toxicité aiguë**

DL50 Oral(e) - rat - 17.590 mg/kg Remarques :

Effet comportemental : Excitation

Effet comportemental : Modification de l'activité motrice (test spécifique) Diarrhée

- **Cancérogénicité**

IARC: Aucun composant de ce produit présent à des concentrations plus grandes que ou égales à 0,1% n'a été identifié comme cancérigène probable, possible ou reconnu pour l'homme par IARC [18].



*Chapitre II :*  
*Généralités sur l'adsorption*  
*et les adsorbants*

## Partie 1 : Adsorption

### II.1.1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases mises en jeu : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures [19].

### II.1.2. Définition de l'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant). Tous les constituants d'un mélange ne s'adsorbent pas à la même vitesse et dans les mêmes proportions. Cela entraîne un phénomène de séparation.

On appelle adsorption, la rétention de molécules sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention dans un fluide). Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van Der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (Figure 5) [20].

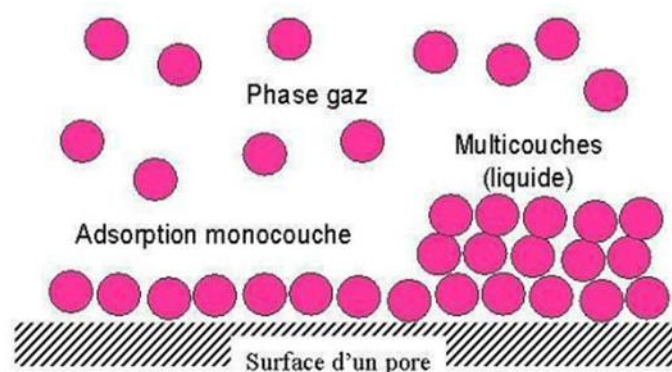


Figure 5 : Le phénomène d'adsorption

### II.1.3. Types d'adsorption [20]:

➤ **Adsorption physique :** Dans le cas de l'adsorption physique (la physisorption), la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique), avec des énergies d'interactions entre 5 et 40 kJ/mol. Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est à dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température)

La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines.

➤ **Adsorption chimique :** l'adsorption chimique (la chimisorption), le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface d'adsorbant. L'énergie d'interaction mise en jeu est élevée (de 40 kJ/mole à 400 kJ/mole).

peuvent être soit éliminés, soit plutôt régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en formant de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

**Tableau 2. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique**

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
T° du processus	Relativement basse	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente.
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 40 Kcal/mol.	Supérieur à 40 Kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible.	Elevée.
Types de formation	Formation en multicouche en monocouche.	Formation en monocouche.

### II.1.4. Mécanismes d'adsorption :

D'une façon générale, le processus d'adsorption sur un matériau adsorbant poreux se déroule essentiellement en quatre étapes, figure 5, (Noll et al., 1992 ; Richards, 1995 ; Crini et Badot, 2010)

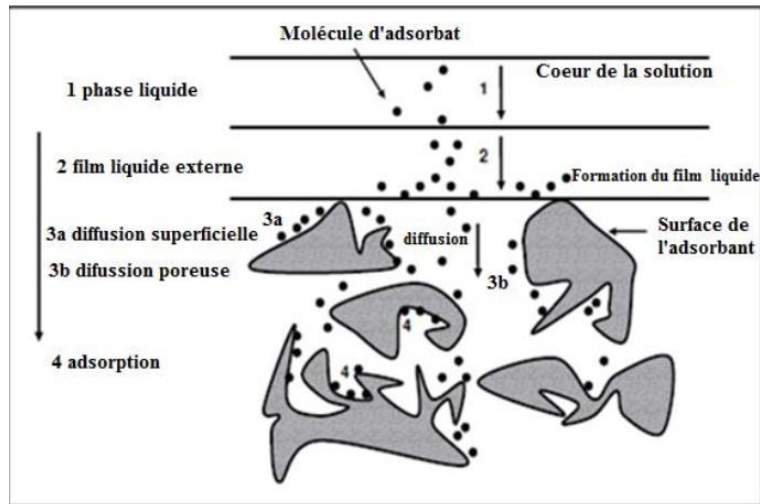


Figure 6 : Etapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux (Crini et Badot, 2010).

1. **Transport** des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant,
2. **Diffusion externe** (la diffusion de film) est le transfert de la solution, à travers la couche limite, vers la surface extérieure de l'adsorbant. Cette étape est relativement rapide,
3. **Diffusion interne** (intra-particule) est le transfert des molécules du contaminant de la surface extérieure vers l'intérieur de l'adsorbant. Cette étape dépend essentiellement de la taille et de la forme des pores. Ce transfert de l'adsorbant peut avoir lieu par diffusion poreuse, qui est la diffusion moléculaire du soluté dans des pores remplis de fluide, ou par diffusion superficielle qui est le déplacement de la molécule de l'adsorbant tout le long de la surface interne des pores. La diffusion à travers le pore est observée dans les macropores tandis que la diffusion surfacique se fait dans les micropores [21].
4. **Adsorption** qui correspond à la fixation des molécules d'adsorbant sur la surface interne de l'adsorbant. Cette étape est l'adsorption proprement dite (réaction de surface). C'est lors de cette étape que s'établissent les liaisons d'interaction adsorbant-adsorbant.

La cinétique globale de l'adsorption est contrôlée par l'étape la plus lente et d'après de nombreux auteurs (Weber et Smith, 1987 ; Tien, 1994 ; Mc Kay, 1998 ; Crini et Badot, 2010),

Cette cinétique est souvent gouvernée par la diffusion dans le film ou la diffusion intra particulaire) [21].

### II.1.5. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

#### a) Surface spécifique :

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner plus



d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur [22].

**b) Température :**

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [22].

**c) pH :**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [22].

**d) Concentration de l'adsorbat et la polarité :**

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [22].

**e) Structure moléculaire de l'adsorbat :**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande plus, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [22].

**f) Masse moléculaire de l'adsorbat :**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dans la masse moléculaire élevée donc leur chance d'être adsorbées est plus beaucoup plus grande [22].

**II.1.6. Isothermes d'adsorption :**

La capacité d'adsorption est souvent représentée par des courbes isothermes qui peuvent également renseigner sur le mécanisme d'adsorption. On a coutume de distinguer six types d'isothermes classés :

- **Type I** : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation  $P/P_0=1$ . Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, *Ia*, ou de dimension plus élevée, *Ib*) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement monomoléculaire.
- **Type II** : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point *B* clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point *B* est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.  
On distingue le type *Iia* qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type *Iib* qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.
- **Type III** : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante *C* de la théorie BET reste inférieure à 2.
- **Type IV** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : *H1* (type *IVa*) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, *H2* (type *IVb*) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type *IVc*, peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, monodisperses.
- **Type V** : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type *IV*, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.
- **Type VI** : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes. [23].

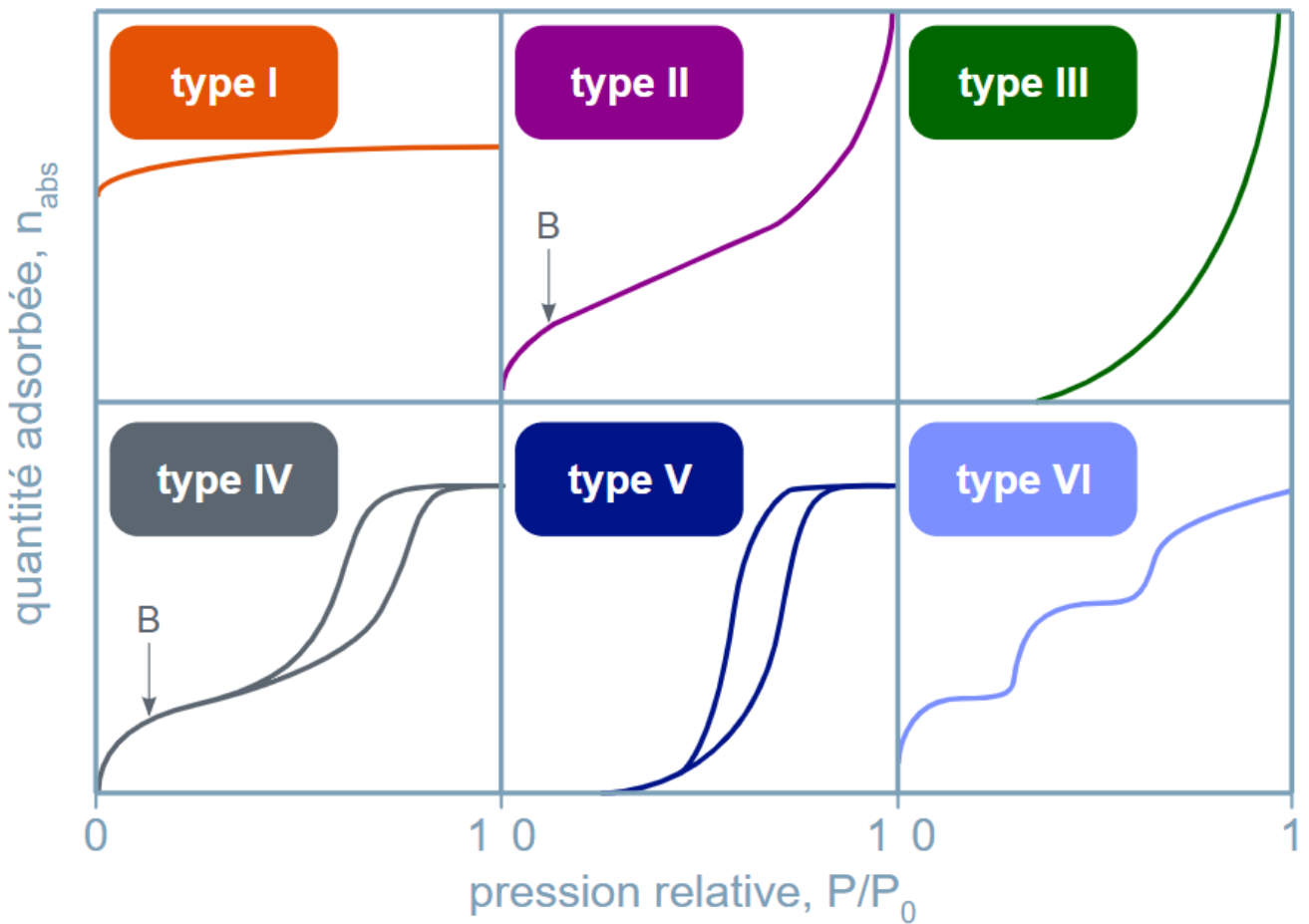


Figure 7 : Classification généralement admise des isothermes d'adsorption/désorption.

## II.1.7. Modélisation des isothermes :

### II.1.7.1. Modèle de Langmuir :

L'isotherme de Langmuir est valable pour l'adsorption monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. Ainsi, le Langmuir représente la distribution à l'équilibre entre les phases solide et liquide. Le modèle suppose des énergies uniformes d'adsorption sur la surface et aucune transmigration d'adsorbat dans le plan de la surface. Sur la base de ces hypothèses Langmuir a représenté l'équation donnée comme suit [24-25]:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

$C_e$  : Est la concentration d'adsorbat à l'équilibre (mmol.l-1) ;

$q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mmol.g-1) ;

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mmol.g-1), pour former une monocouche complète sur la surface.

$K_L$  : Est la constante de Langmuir liée à la capacité d'adsorption (mmol.l-1), ce qui peut être corrélé avec la variation de la surface appropriée et de la porosité de l'adsorbant qui implique qu'une grande surface spécifique et un grand volume de pores conduisent à une capacité d'adsorption plus élevée.

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires [24]. Elles sont représentées dans le tableau :

**Tableau 3 : Formes linéaires du modèle de Langmuir**

	Équation non linéaire	Équation linéaire	Tracé
Langmuir I	$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$1/q_e = (1/ K_L q_{\max}) 1/C_e + 1/q_{\max}$	$1/q_e$ vs $1/C_e$
Langmuir II		$C_e/q_e = 1/ K_L q_{\max} + (1/ q_{\max}) C_e$	$C_e/q_e$ vs $C_e$
Langmuir III		$q_e = q_{\max} - (1/ K_L) q_e /C_e$	$q_e$ vs $q_e/C_e$
Langmuir IV		$q_e /C_e = K_L q_{\max} - K_L q_e$	$q_e /C_e$ vs $q_e$
Langmuir V		$1/ C_e = (K_L q_{\max}) 1/q_e - K_L$	$1/C_e$ vs $1/q_e$

**II.1.7.2. Modèle de Freundlich (1909) :**

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. L'énergie d'adsorption est distribuée selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites décroît avec le facteur 1/n. Il n'y a pas de mobilité des molécules à la surface et pas d'interaction entre les adsorbats [26].

A l'équilibre :  $q_e = K_F C^{1/n}$

La forme exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  [27,28]:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e$$

L'isotherme de Freundlich a aussi une deuxième forme linéaire, qui est la suivante :

$$K_d = 1/n \ln K_F + (n-1)/n \ln q_e \quad \text{avec} \quad K_d = q_e/C_e$$

D'après Halsey (1952) [24]

$$q_e = q_m (C_e /C_0)^{1/n}$$

Avec  $K_F = q_m/C_0^{1/n}$ , on retrouve bien l'équation de Freundlich  $q_e = K_F C^{1/n}$ . La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln q_m - 1/n \ln C_0 + 1/n \ln C_e$$

Pour atteindre la capacité maximale théorique d'adsorption, il est nécessaire d'opérer à concentration initiale  $C_0$  constante et une masse de l'adsorbant variable ; ainsi  $\ln q_m$  est la valeur extrapolée de  $\ln q_e$  pour  $C = C_0$ .

Le paramètre n est lié à l'intensité de l'adsorption et indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) pour toute la concentration étudiée si  $1/n < 1$  ou  $0.2 < 1/n < 0.8$ . [26]

### **II.1.8. La Cinétique d'adsorption [29]:**

Il a été rapporté dans la bibliographie que la chimisorption est un processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants (HO et MCKAY, 1998; HO *et al.*, 2005; OFOMAJA, 2007). La réaction se passe entre les groupements fonctionnels de la surface du bioadsorbant et les ions du colorant basique portant une charge positive (cations) en solution aqueuse, à travers la complexation ou l'échange cationique avec les charges négatives de la surface de l'adsorbant. La réaction chimique est donc une étape importante dans la détermination du taux de transfert de masse. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intra particulaire (HO et MCKAY, 1998).

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels.

## Partie 2 : Les adsorbants

### II.2.1. Introduction :

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité.

Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [31].

### II.2.2. Choix d'adsorbant :

Le choix de l'adsorbant dans l'étude de l'adsorption est un domaine étendu. On peut citer :

- Les substances utilisées comme adsorbants sont des matériaux poreux ou microporeux, caractérisés par une surface spécifique considérable.
- Ils conservent leur intégrité au fil du temps et de l'utilisation.
- Un adsorbant idéal doit avoir une capacité d'adsorption élevée à basse pression et température ambiante, mais une faible capacité à des températures et pressions plus élevées, afin de générer une grande quantité de froid.

Ils doivent également être économiques et facilement accessibles [32-33].

### II.2.3. Les adsorbants (propriétés générales) :

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et pouvant atteindre quelques milliers de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tels adsorbant pour une séparation particulière [34].

## **II.2.4. Les grands types d'adsorbants :**

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées.

### **II.2.4.1. Les charbons actifs :**

Les charbons actifs, issus de la pyrolyse de matières carbonées puis oxydés par la vapeur d'eau, possèdent une structure microporeuse variée, adaptée à l'adsorption de substances organiques, offrant une efficacité dans diverses applications industrielles et médicales [35].

### **II.2.4.2. Les zéolithes :**

Les zéolithes sont des matériaux cristallins microporeux composés d'alumino-silicates, avec une diversité de structures et de compositions. Leurs micropores, contenant des cations, créent des champs électriques intenses, les rendant efficaces pour l'adsorption de substances polaires [35].

### **II.2.4.3. Les alumines activées :**

Les alumines activées, produites par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium, présentent une structure poreuse avec des groupements Al-OH en surface favorisant l'adsorption par liaison hydrogène. Leurs propriétés amorphes, modérément polaires et hydrophiles en font des adsorbants efficaces dans divers processus industriels [35].

### **II.2.4.4. Les gels de silice :**

Les gels de silice, produits à partir de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  ou de sols de silice, conservent une structure poreuse grâce aux groupements Si-OH, offrant des capacités d'adsorption variées. Leur classification en microporeux et macroporeux est basée sur la taille des pores, influençant leurs propriétés hydrophiles et leur polyvalence d'utilisation [35].

### **II.2.4.5. Les argiles activées :**

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

## **II.2.5. Application de l'adsorption :**

Les applications pratiques fondamentales de l'adsorption et des domaines connexes sont les suivantes :

- Séparation et purification de mélanges liquides et gazeux, de produits chimiques en vrac, d'isomères et d'air ;
- Sécher les gaz et les liquides avant de les charger dans des systèmes industriels ;
- Élimination des impuretés des milieux liquides et gazeux ;
- Récupération de produits chimiques provenant de gaz industriels et de gaz d'échappement ;
- Parmi les applications aussi, on cite ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air ;

- La décoloration des liquides et La chromatographie gazeuse. La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales ;
- Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique);
- La dessiccation des produits organiques industriels ;
- Applications environnementales [36] .

#### **II.2.6. Les avantages et les inconvénients :**

L'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliquée au traitement des sources à débit presque nul ainsi qu'aux concentrations très faibles ou fluctuantes. L'adsorption permet d'apporter des réponses aux exigences réglementaires tant pour l'environnement que pour l'hygiène du travail.

La physisorption est une technique non destructive. Elle trouve donc tout son intérêt, technique et économique, dans les applications d'épuration avec récupération de produits.

On retiendra comme inconvénient principal la difficulté de détecter simplement le dysfonctionnement d'un adsorbant du fait de sa saturation, notamment sur les systèmes passifs [37].





## *Chapitre III : charbon actif*

### **III.1. Introduction :**

Les premiers usages du charbon actif (ou « activated carbon ») remontent aux Égyptiens qui utilisaient ses propriétés adsorbantes à des fins médicinales et pour purifier les huiles. Mais en fait, il s'agissait de charbon de bois, le charbon actif au sens moderne du terme n'étant apparu qu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. L'invention du produit est attribuée à un Russe, RapHael Ostrejko, qui cherchait à améliorer les propriétés absorbantes des charbons dans la décoloration des sucres dans les années 1900 [38].

### **III.2. Définition :**

Les CAs sont des matériaux carbonés possédant des caractéristiques de surface remarquables, à savoir une surface interne et un volume poreux associé fortement développés, et une chimie de surface réactive. Les pores (ou trous) répartis à la surface ou dans la partie interne du CA sont à l'origine de leurs propriétés texturales.

Les pores sont fonction de la taille et de l'accès, et sont classés selon trois grandes catégories :

- Les micropores (moins de 2 nm de diamètre, comprenant les ultra micropores de diamètre inférieur à 0,7 nm et les super micropores 0,7-2 nm) ;
- Les mésopores (entre 2 et 50 nm de diamètre) ;
- Les macropores (diamètre supérieur à 50 nm).

Les pores intermédiaires et micropores constituent la part la plus importante, soit 95 % de la surface interne des CAs . Le volume spécifique des pores et la porosité constituent l'espace vide interne du matériau poreux (généralement exprimé cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>).

Pour un CA, la surface poreuse est de l'ordre de 2 000 à 2 500 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> et le volume poreux supérieur à 0,2 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Ceci lui permet ainsi de fixer les molécules (polluants) à sa surface.

Les CAs existent généralement sous forme de poudre ou granulaire (sphériques, cylindriques ou autres). Leur domaine d'application est vaste : traitement des eaux et des gaz, catalyse, industries chimiques et pharmaceutiques, traitement des sols...

Les CAs interagissent avec de nombreux polluants : métaux lourds, hydrocarbures, pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques, etc. Selon la matière première dont sont issus les CAs, ces derniers possèdent différentes propriétés intéressantes [39].

### **III.3. Origine et fabrication :**

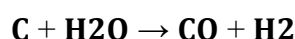
#### **III.3.1. Origine :**

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut avoir recours à des produits carbonisés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement pur [40].

### **III.3.2. Fabrication :**

#### **III.3.2.1. Procédé physique :**

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000°C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72h. Le carbone est consommé par la réaction :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité [41].

#### **III.3.2.2. Procédé chimique :**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement [42].

### **III.4. Propriétés du charbon actif [43] :**

Le charbon actif utilise les forces de Van der Waals ou les forces de dispersion de Londres pour lier les matériaux. Cependant, il ne se lie pas efficacement aux alcools, diols, bases et acides forts, métaux et à la plupart des substances inorganiques comme le sodium, le lithium, le plomb, le fer, le fluor, l'arsenic et l'acide borique.

Bien qu'il soit partiellement efficace pour absorber l'iode, il est peu efficace pour adsorber le monoxyde de carbone, un gaz dangereux pour le métabolisme et le système nerveux humain. Son utilisation dans des équipements de régulation des gaz devrait donc être une préoccupation.

Pour augmenter son efficacité dans l'adsorption de substances dangereuses telles que l'ammoniac, le sulfure d'hydrogène, le mercure, le formaldéhyde et l'iode-131 radioactif, le charbon actif peut être utilisé comme milieu d'adsorption. Les sections suivantes détaillent ces caractéristiques.

#### **III.4.1.indice d'iode :**

Mesure la porosité du charbon actif, avec une valeur typique de 500 à 1200 mg/g, reflétant son niveau d'activation. Utilisé comme paramètre de contrôle qualité, il peut varier après humidification et

est crucial dans les applications en phase liquide, bien que son utilisation nécessite une prudence pour éviter des résultats inexacts en raison d'interactions chimiques.

#### **III.4.2. indice de mélasse :**

Évalue l'adsorption des composés lourds par le charbon actif via la mesure de la teneur en mésopores (42 nm), avec un indice élevé (95 à 600) indiquant une meilleure adsorption des grosses molécules. Il sert également d'indicateur de la capacité de décoloration de l'AC et de sa structure porale.

#### **III.4.3. Densité apparente :**

Calculée pour un volume fixe de poids, avec une densité solide typique de 2,0 à 2,1 g/cm<sup>3</sup>, mais la densité apparente réelle, généralement de 0,4 à 0,5 g/cm<sup>3</sup>, est souvent inférieure en raison de l'espace vide entre les particules. Une densité apparente plus élevée peut indiquer une meilleure qualité du charbon actif ou des matières premières différentes ; La densité apparente de AC est calculée à l'aide de la norme ASTM D 2854-09 (2014)

#### **III.4.4. Indice de dureté/abrasion :**

L'indice de dureté évalue la résistance externe du charbon actif à l'usure, tandis que l'indice d'abrasion mesure sa durabilité structurelle en évaluant la résistance aux pressions de cisaillement. Ces indices sont essentiels pour évaluer la capacité du charbon actif à préserver son intégrité physique et à résister aux forces de friction.

#### **III.4.5. Teneur en cendres :**

Mesure la concentration d'oxyde minéral dans le charbon actif (AC) à 800°C, variant selon la matière première utilisée, comme le bois, les coques de noix de coco ou le charbon, affectant son efficacité et son activité. Les cendres solubles, plus critiques pour les aquariophiles en raison de leur impact sur la croissance des algues, nécessitent un contrôle rigoureux pour éviter la toxicité des métaux lourds et la prolifération végétale indésirable dans les environnements aquatiques.

#### **III.4.6. Activité du tétrachlorure de carbone :**

Le niveau d'activation du courant alternatif peut être déterminé à l'aide de cette procédure de test. Lorsque l'AC est saturé de tétrachlorure de carbone (CCl<sub>4</sub>) dans les circonstances spécifiées dans cette méthode d'essai, l'activité du tétrachlorure de carbone est définie comme le poids de CCl<sub>4</sub> absorbé par l'échantillon d'AC divisé par le poids de l'échantillon (en %).

### III.4.7. Distribution granulométrique :

La taille des particules influe sur l'efficacité et la vitesse d'adsorption des climatiseurs, mais doit être équilibrée avec la chute de pression pour éviter une augmentation des coûts énergétiques. Une distribution granulométrique entre 3,35 et 1,4 millimètres est recommandée pour une adsorption efficace, tandis que des particules inférieures à 1 mm ne conviennent pas pour l'élution du charbon actif.

### III.5. Les différentes formes du charbon actif [44]:

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications. Nous mentionnons trois types célèbres :

- Charbon actif en grain (CAG)
- Charbon actif tissu (CAT)
- Charbon actif en poudre (CAP)

#### III.5.1. Les charbons actifs en grain (CAG) :

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



Figure 8:CA en grain (CAG)

#### III.5.2. Les charbons actifs en tissu (CAT) :

Le charbon actif est aussi disponible dans des formes spéciales telles qu'étoffes et fibres.



Figure 9:CA en tissu (CAT)

#### III.5.3. Les charbons actifs en poudre (CAP) :

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm (US Mesh 80). Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. (Il est le genre que nous utiliserons dans notre expérience)



Figure 10 :CA en poudre (CAP).

### III.6. Les propriétés des adsorbant [45]:

La capacité d'adsorption du charbon actif dépend principalement de la structure du charbon actif

#### III.6.1. Structure poreuse (Texture) :

Possède une capacité d'adsorption élevée grâce à sa structure poreuse formée lors de la carbonisation et de l'activation, avec des pores variant de moins d'un nanomètre à des milliers de nanomètres, classés selon la classification IUPAC basée sur la largeur moyenne des pores.

Tableau 4: Classification des pores

Type de pores	Largeur
Micro	< 2 milles marins
meso	2-50 nm
Macro	> 50 nm

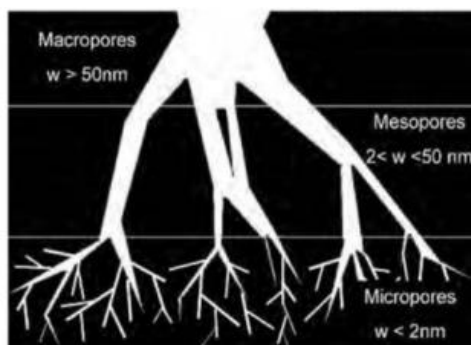


Figure 11 : Représentation graphique de la structure des pores sur du charbon actif

#### III.6.2. Structure cristalline :

Au cours de la carbonisation, le carbone activé développe une structure microcristalline avec un espacement inter couche de 0,34 à 0,35 nm, différenciée de celle du graphite. Les charbons actifs sont classés en graphitant et non graphitant, ces derniers présentant une structure de micropores bien

développée due à une forte réticulation entre les cristallites, favorisée par la présence d'oxygène ou une insuffisance d'hydrogène dans la matière première.

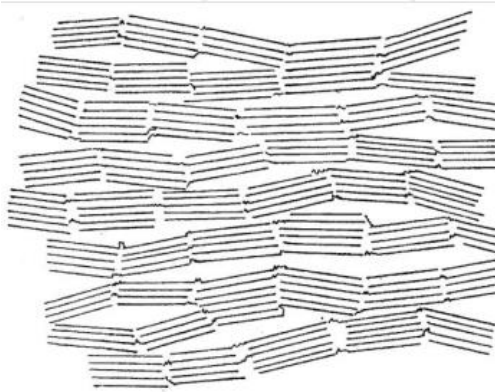


Figure 12 (a) Carbone graphité

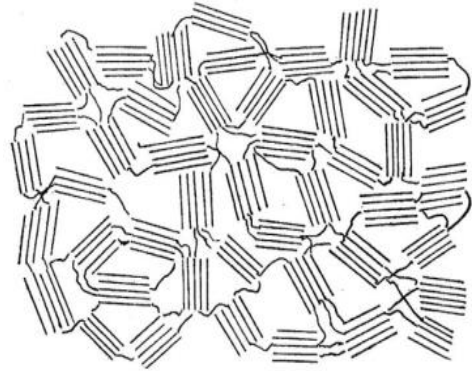


Figure 12 (b) Carbone non graphité

### III.6.3. Structure chimique :

Le charbon actif, avec sa structure poreuse et cristalline, possède une capacité d'adsorption influencée par une faible quantité d'hétéroatomes chimiquement liés, affectant principalement son interaction avec les composés polaires via la variation de la disposition des nuages d'électrons dans le squelette carboné.

### III.7. Utilisations du charbon actif :

L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme :

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.
- 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.
- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt
- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur joué par les bactéries qui y sont fixées.

Les études faites sur l'utilisation du charbon actif comme support bactérien montrent que :

- Les charbons actifs possèdent une texture idéale pour le développement bactérien.

- Le charbon actif n'a pas un rôle bactérien sélectif, en effet plusieurs sortes de bactéries sont observées, généralement des bactéries ciliées.
- Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries.

Le charbon macroporeux favorise le développement bactérien beaucoup plus que le charbon microporeux en raison de la dimension des bactéries [46].

### **III.7.1. Utilisation de CAP :**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [47].

### **III.7.2. Utilisation de CAG :**

L'utilisation du charbon actif en grain à l'échelle industrielle est plus fréquente que celle du charbon actif en poudre, malgré la bonne performance de ce dernier du point de vue cinétique d'adsorption. Il est utilisé pour l'élimination d'une partie des micropolluants qui résistent aux traitements physico-chimiques classiques [48].





## *Chapitre IV: Etude expérimentale*

## **Partie 1 : Matériels et Méthodes**

### **IV.1.1. Introduction :**

L'adsorption des polluants présents dans l'eau, tels que les colorants, est un enjeu majeur en matière de traitement des eaux usées. Le charbon actif est largement reconnu comme l'un des adsorbants les plus efficaces et polyvalents pour cette tâche. Dans cette partie expérimentale, nous nous concentrons sur l'étude de l'efficacité du charbon actif en tant qu'adsorbant pour éliminer les colorants de l'eau.

### **IV.1.2. L'objectifs du travail :**

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'élimination des colorants (BM ; NET) dans des solutions aqueuses et d'identifier les facteurs influençant le processus d'adsorption (masse ; temp de contact ; concentration ; pH). Pour cela, nous avons utilisé la modélisation par la méthode Box-Behnken afin de systématiquement explorer et optimiser les conditions expérimentales. Cette étude a été réalisée au laboratoire pédagogique de Génie des procédés de l'environnement de l'Université de BBA.

### **IV.1.3. Matériels, produits et appareillages :**

#### **IV.1.3.a. Matériels :**

- Bêchers (100 ml) ;
- Fioles jaugée (1000 ml) ;
- Eprouvette graduée ;
- Entonnoirs ;
- Barreaux magnétiques ;
- Pissettes ;
- Papiers filtres ;
- Erlenmeyer ;
- Micropipette ;

#### **IV.1.3.b. Appareillages :**

- pH mètre (WTW inolab 230) ;
- Une balance de précision (Kern, 0.0001 g, mmax=240 g) ;
- Agitateur ;
- Spectrophotomètre UV-visible SHIMADZU type (UV-1900i) ;

#### **IV.1.3. b.1. Spectroscopie UV-VISIBLE :**

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le 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.

### ➤ **Domaine Spectral**

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

- visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)
- proche-UV : 400 nm - 200 nm
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

### ➤ **Principe**

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm<sup>-1</sup> soit 160 à 665 kJ·mol<sup>-1</sup>). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des transitions électroniques entre les différents niveaux d'énergie des molécules.

### ➤ **Loi D'absorption de la lumière - Loi De Beer-Lambert**

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l.

Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. Bouguer, Lambert et Beer ont étudié les relations qui existent entre I<sub>0</sub> et I : l'intensité d'une lumière monochromatique traversant un milieu où elle est absorbée décroît de façon exponentielle [49]:

$$I = I_0 e^{-klC}$$

\* I<sub>0</sub> est l'intensité de la lumière incidente

\* I est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise)

\* l est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm)

\* C est la concentration des espèces absorbantes

\* k est une constante caractéristique de l'échantillon.

Cette équation peut se réécrire  $\log(I_0/I) = klC/2.3 = \epsilon l C$ .

\*  $\log(I_0/I)$  est appelé absorbance (A)

\*  $I/I_0 = T$  est la transmission

\* % T est la transmittance

\*  $\epsilon$  est le coefficient d'extinction molaire ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. Si C est la molarité,  $\epsilon$  est en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [49].

On obtient alors la relation connue sous le nom de loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log T = \epsilon l C$$

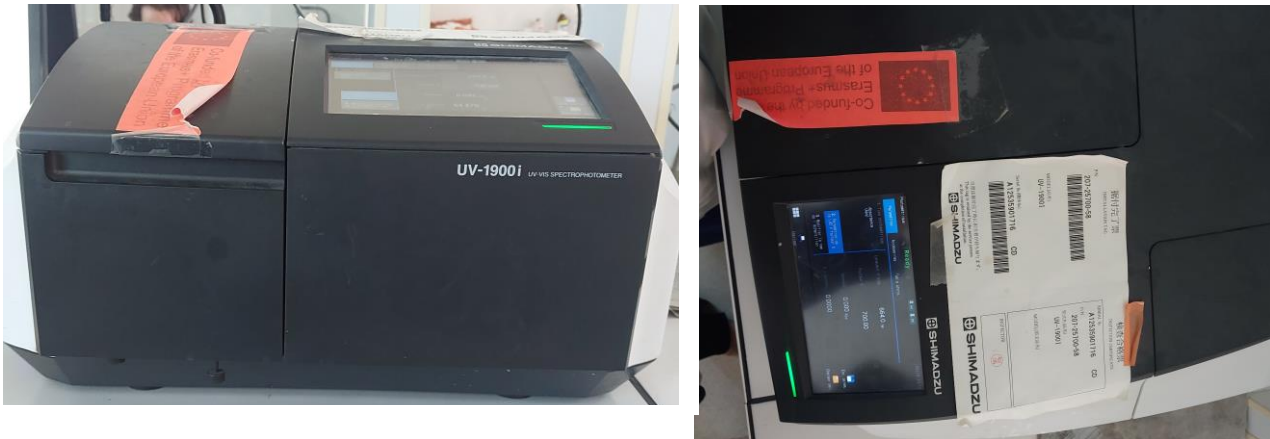


Figure 13 : Spectroscopie UV-VISIBLE utilisé (SHIMADZU UV-1900 i)

#### IV.1.3.c. Produits Utilisés :

- Eriochrome noire T ;
- Bleu de méthylène BM (LABOSI) ;
- L'hydroxyde de sodium (NaOH SPECILAB 0.5 M) ;
- L'acide chlorhydrique (HCl 35%) ;
- Charbon actif poudre ;

#### IV.1.4. Préparation des solutions mère du bleu de méthylène et de l'Eriochrome noire T:

- 1- A l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 100 mg de bleu de méthylène et 100 mg Eriochrome noire T ;
- 2- On met cette quantité de BM et le NET dans des fioles jaugées (1 litre) ;
- 3- On ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'au trait de jauge.



Figure 14: Solutions mères de bleu de méthylène et de Eriochrome noire T

#### IV.1.5. Étude bleu de méthylène et Eriochrome noire T par la spectrophotométrie UV-VISIBLE :

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un Spectrophotomètre de type SHIMADZU UV-1900i, il permet de réaliser un balayage radial allant de L'UV jusqu'au visible (185 à 800 nm).

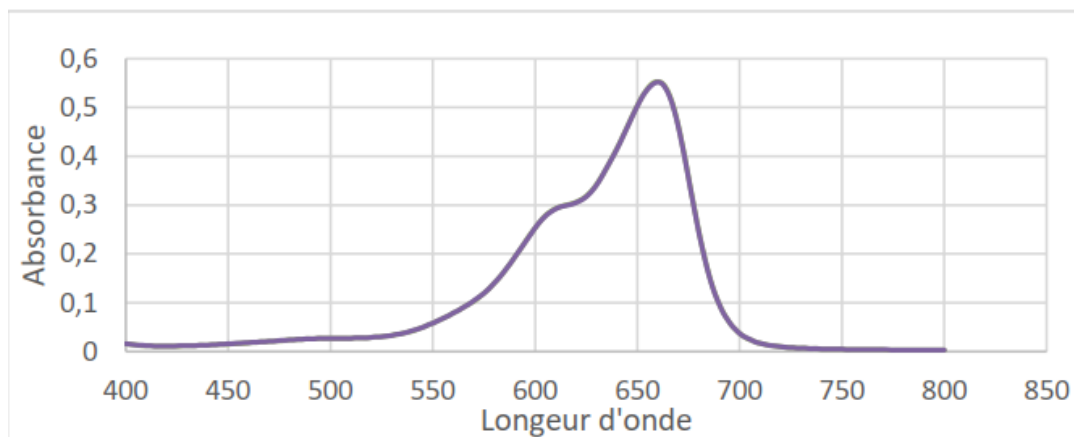


Figure 15: Spectre d'adsorption de bleu de méthylène (BM)

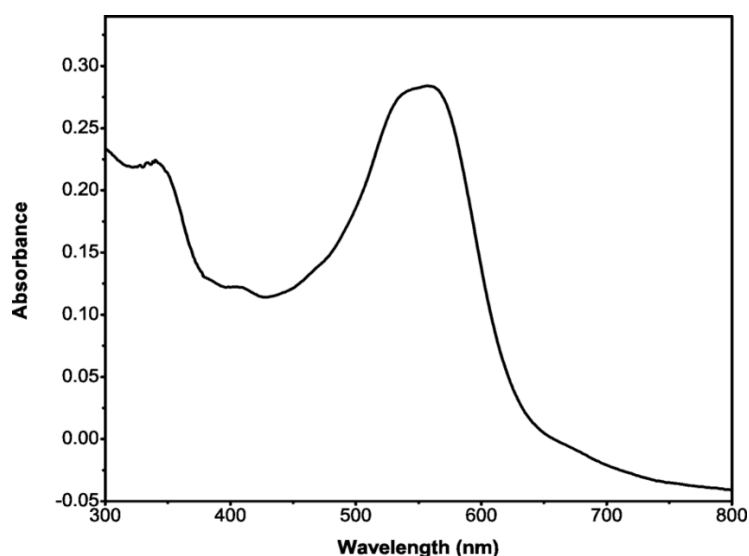


Figure 16: Spectre d'adsorption de Eriochrome noire T

Les Figures 15 et 16 montrent que l'absorption maximale se produit à une longueur d'onde de 664 nm pour le bleu de méthylène et de 537 nm pour l'Eriochrome noire T. À ces longueurs d'onde maximales, des courbes d'étalonnage ont été établies pour les deux colorants. Ces courbes nous permettent de définir la plage de concentrations pour laquelle la loi de Beer-Lambert est valide.

#### IV.1.6. Etalonnage de solution :

A partir d'une solution mère de BM ; NET on prépare une série de six béchers de volume 50 ml de déférente concentration bien précisée.



Figure 17: Préparation d'une série des solutions des différentes concentrations des colorants.

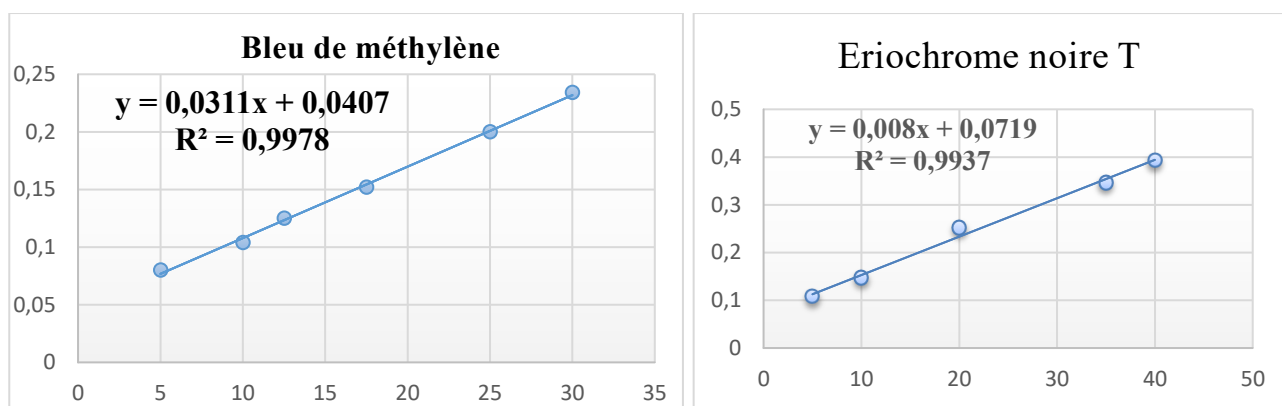


Figure 18 : Les courbes d'étalonnage De de BM et NET

#### IV.1.7. Les effets de certain paramètre sur l'adsorption

Nous allons examiner l'adsorption de BM et de NET sur le charbon actif, en tenant compte de plusieurs paramètres qui influent sur ce phénomène. Parmi ces paramètres, on peut citer : la masse ; temp de contact ; la concentration et le pH.

##### ➤ Effet de la masse :

Pour étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption suivant les étapes suivantes :

1- On prépare 9 échantillons d'une solution de BM de concentration 100 mg/l et un volume de 50 ml, avec différentes masses de charbon actif (300mg ; 600mg ; 900mg ; 1200mg ; 1500 mg ; 2000 mg ; 2300 mg ; 2500mg ; 5000mg), sous une agitation magnétique 350 tr/min et à la température ambiante pendant 2 heures,

Le pH des solutions mesuré égal à 6,59.

- Après en fait la filtration par un papier filtre, le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible

2-On prépare 7 échantillons d'une solution de NET de concentration 10 mg/l et un volume de 50 ml, avec différentes masses de charbon actif (100mg ;200mg ; 300mg ; 400mg ; 500 mg ; 600 mg ; 800 mg), sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante pendant une heure et 30 minutes

Le pH des solutions mesuré égal à 5.9

- Après en fait la filtration par un papier filtre, le filtrat est analysé par le spectrophotomètre UV visible

➤ **Cinétique d'adsorption (temps de contact) :**

1-Pour déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur du charbon actif, nous utilisons 6 béchers de 100 ml, chacun contenant la quantité optimale de charbon actif obtenue dans l'expérience précédente, soit 2.3 g, ainsi que 50 ml de bleu de méthylène à une concentration de 100 mg/l et un pH de 6,59. Les béchers sont placés sous agitation magnétique à 350 tr/min à température ambiante. Nous mesurons l'absorbance de la solution à différents intervalles de temps (30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 150 min, 180 min).

2-Pour évaluer le temps nécessaire à l'équilibre d'adsorption de l'Eriochrome noir T sur du charbon actif, nous utilisons également 6 béchers de 100 ml, chacun contenant la quantité optimale de charbon actif obtenue dans l'expérience précédente, soit 0.8 g, ainsi que 50 ml d'Eriochrome noir T à une concentration de 10 mg/l et un pH de 5.95. Les béchers sont agités magnétiquement à 350 tr/min à température ambiante. Nous mesurons l'absorbance de la solution à différents intervalles de temps (15 min, 30 min, 45 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min).

➤ **L'effet de la concentration de l'adsorbat (BM) (NET):**

- Nous étudions l'effet de la concentration de l'adsorbat sur l'adsorption.

- On prépare 5 échantillons d'une solution de BM de concentration (10 mg / l ; 20 mg / l ; 30 mg / l ; 40 mg / l ; 50 mg/l) et un volume de 50 ml ; pH= 6.59 ; sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante.

- La masse de charbon actif et temps de contact son idéal selon les expériences précédentes (m=2.3g ;tc=120min)

- A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations

-De l'autre par on prépare 5 échantillons d'une solution de NET de concentration (0.5 mg / l ; 2 mg / l ; 3.5 mg/L ;5 mg/l ;7 mg/l ;8.5 mg/l ;10 mg/l) et un volume de 50 ml ; pH= 5.9 ; sous une agitation magnétique 350 tr/min et la température ambiante.

- La masse de charbon actif et temps de contact son idéal selon les expériences précédentes (m=0.8g ;tc=90min)

- A la fin de la réaction On mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations

➤ **L'effet de pH :**

- Pour étudier l'effet de pH sur le phénomène d'adsorption nous préparons 6 échantillons d'une solution de BM, et 5 échantillons de NET un volume de 50 ml, chaque échantillon / pour chaque colorant est réalisé sous un pH différent à l'autre .

-pour le BM : pH=2,03 ;pH=4.2 ;pH=8 ;pH=10 ;PH=12

-pour le NET : pH=2 ;pH=4.3 pH=5.9 ;pH=8.13 ;pH=10 ;pH=12

- La masse de charbon actif, temps de contact, la concentration sont idéal selon les expériences passées.

- Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

**IV.1.8. Les formules utilisées :**

Pour calculer la quantité de NET et BM adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g), on utilise la formule Suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * v / m$$

$C_e$  : Concentration de colorant dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/l) ;

$C_0$ : Concentration initial de soluté (mg/l) ;

$V$  : Volume de la solution (l) ;

$m$  : Masse d'adsorbant (g).

Pour calculer le rendement  $R$  de l'enlèvement de colorant à l'instant  $t$ , on applique la formule :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$



## Partie 2 : Résultats et discussions

### IV.2.1. Effet de la masse :

#### ➤ Bleu de méthylène :

Le tableau 5 et la figure 19 représentent les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption du bleu de méthylène

Tableau 5 : Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A

m (mg)	300	600	900	1200	1500	2000	2300	2500	5000
Abs	2.490	2.020	1.422	0.601	0.419	0.084	0.064	0.064	0.064
Ce (mg/l)	79	63.84	44.55	18.07	12.20	1.46	0.75	0.75	0.75
R (%)	21	36.16	55.45	81.93	87.8	98.54	99.25	99.25	99.25

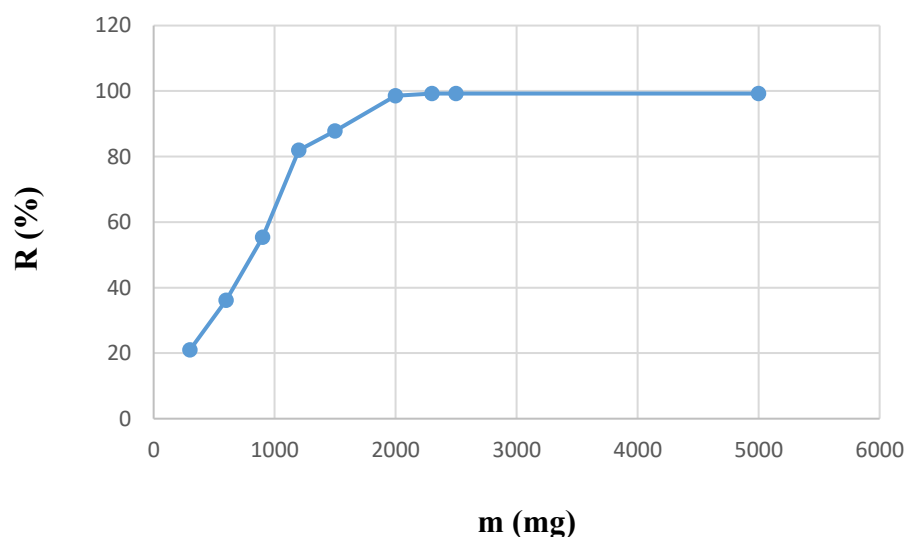


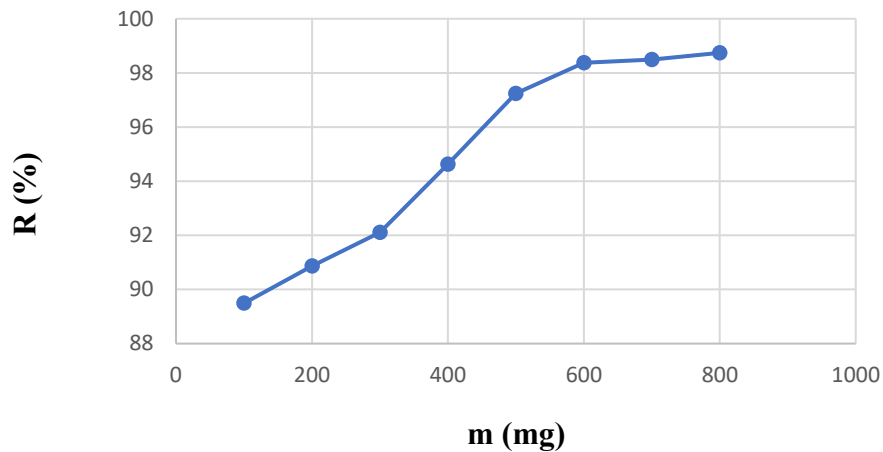
Figure 19 : Influence de la masse sur l'adsorption du BM sur le C.A.

#### ➤ Eriochrome noir T:

Le tableau 6 et la figure 20 représentent les résultats sur l'effet de la masse sur l'adsorption du l'Eriochrome noir T.

Tableau 6: Influence de la masse sur l'adsorption du NET sur le C.A

m (mg)	100	200	300	400	500	600	700	800
Abs	0.156	0.145	0.135	0.141	0.094	0.085	0.084	0.082
Ce(mg/l)	10.51	9.13	7.88	8.64	2.76	1.63	1.51	1.26
R (%)	89.49	90.87	92.11	94.62	97.24	98.37	98.49	98.74



**Figure 20 : Influence de la masse sur l'adsorption du NET sur le C.A.**

Les tableaux (5 et 6) donnent le rendement d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant. Ce tableau montre que dans tous les cas, le pourcentage d'élimination des BM et le NET augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente. L'augmentation de la masse de l'adsorbant augmente la surface spécifique et donc le nombre des sites disponibles d'adsorption et par conséquent augmentation de la quantité de colorant adsorbée. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, Les courbes des Figures (17 ;18) montre que le pourcentage d'élimination des BM est pratiquement (99.25 %) et pour le NET (98.74%) pour le charbon actif, et la masse de charbon actif qui sera prise en compte dans les études ultérieures sera 2300mg ;800mg respectivement.

#### IV.2.2. Cinétique d'adsorption (temps de contact) :

##### ➤ Bleu de méthylène :

Le tableau 7, et la figure 21, représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du bleu de méthylène.

**Tableau 7: Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P.**

t (min)	30	60	90	120	150	180
Abs	0.133	0.086	0.066	0.062	0.062	0.064
Ce (mg/L)	2.97	1.46	0.82	0.69	0.69	0.75
R (%)	97.03	98.54	99.18	99.31	99.31	99.25

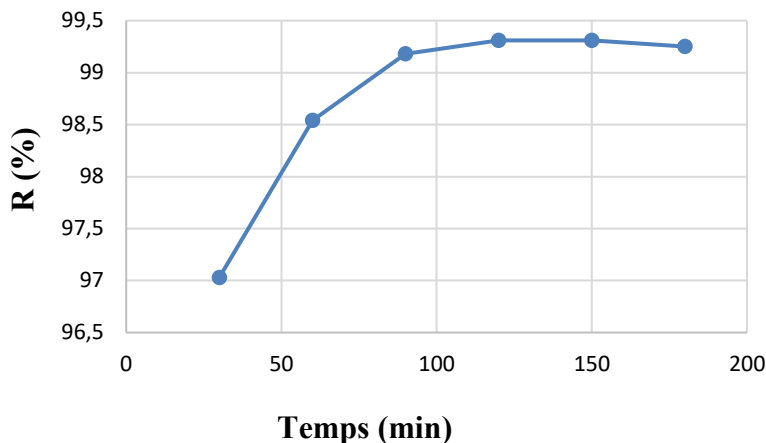


Figure 21 : Cinétique d'adsorption du BM sur le C.A.P

➤ Eriochrome noir T:

Le tableau 8, et la figure 22, représentent les résultats sur l'effet du temps de contact sur l'adsorption du Eriochrome noir T.

Tableau 8: Cinétique d'adsorption du NET sur le C.A.P.

t (min)	15	30	45	60	75	90	105
Abs	0.114	0.105	0.098	0.090	0.085	0.083	0.089
Ce (mg/l)	5.29	4.13	3.26	2.26	2.13	1.89	2.13
R (%)	94.71	95.87	96.74	97.73	97.87	98.11	97.86

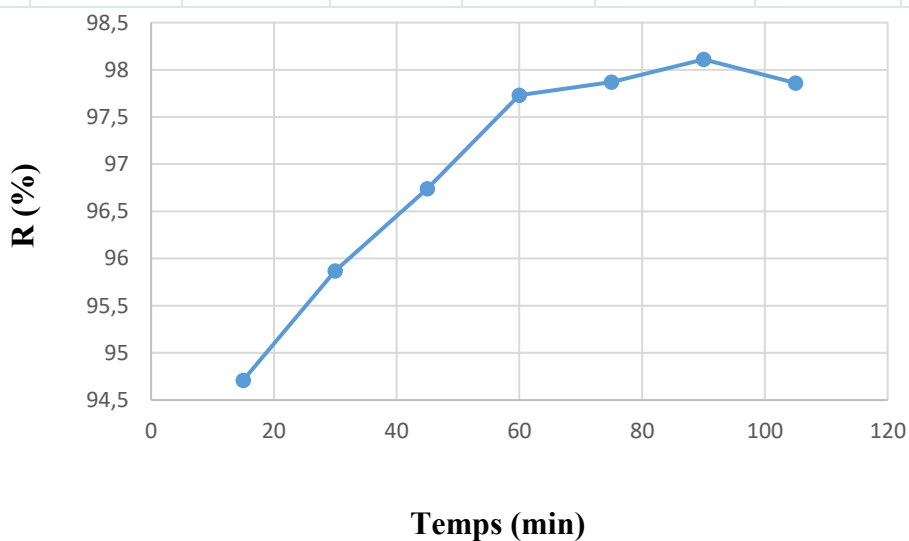


Figure 22: Cinétique d'adsorption du NET sur le C.A.P

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène se caractérise par une rapide augmentation avec le temps de contact, atteignant un équilibre à 120 minutes où la quantité absorbée reste constante jusqu'à 150 minutes. Pour le NET, une dynamique similaire est observée, avec une augmentation rapide de l'adsorption avec le temps de contact jusqu'à atteindre un équilibre à 90 minutes, au-delà duquel la quantité absorbée diminue lorsque le temp de contact augmente. Nous avons donc choisi de travailler avec des temps de contact de 120 minutes pour le bleu de méthylène et de 90 minutes pour le NET dans le reste de notre étude.

### IV.2.3. Effet de pH :

#### ➤ Bleu de méthylène :

Tableau 9: Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P

PH	2	4	8	10	12
Abs	0.126	0.079	0.213	0.080	0.067
Ce (mg/l)	2.74	1.23	1.19	1.26	0.84
R (%)	97.25	98.76	98.80	98.73	99.16

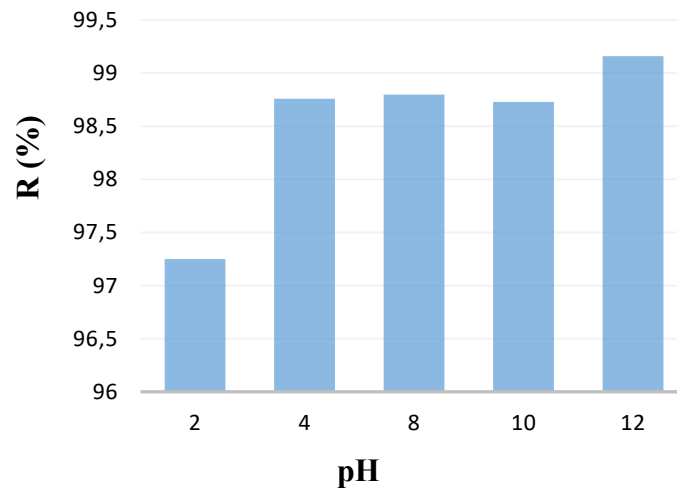


Figure 23 : Influence du pH sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

#### ➤ Eriochrome noir T :

Tableau 10: Influence du pH sur l'adsorption du NET sur le C.A.P

PH	2	4.3	5.9	8.13	10	12
Abs	0.091	0.074	0.082	0.080	0.079	0.100
Ce (mg/l)	2.38	0.26	1.26	1.01	0.89	3.51
R (%)	97.62	99.74	98.74	98.99	99.11	96.49

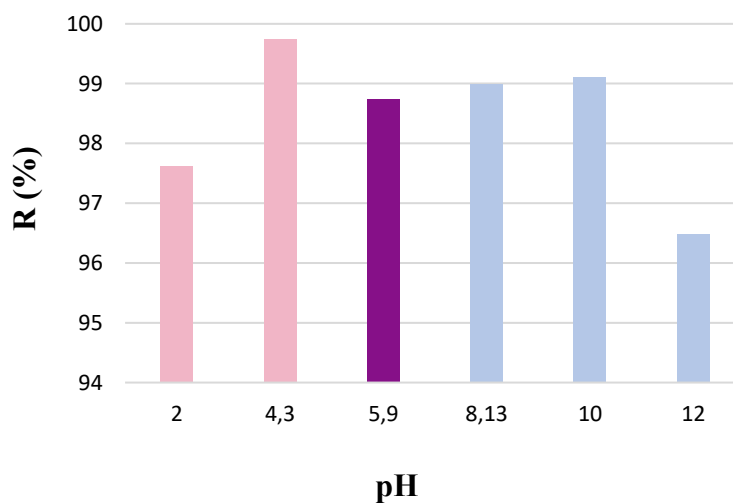


Figure 24 : Influence du pH sur l'adsorption du NET sur le C.A.P.

L'influence du pH sur la quantité adsorbée a été examinée en faisant varier le pH de 2 à 12, en utilisant les données et graphiques obtenus pour le BM et le NET.

Nous observons une augmentation significative du rendement d'adsorption dans le milieu basique de pH 12 pour le BM et tandis que pour le NET le rendement est meilleur en milieu acide 4.3 pour le NET avec des rendement 99.16% et 99.74% respectivement

Nous concluons donc que la disponibilité des sites destinés à la réparation des colorants anioniques est basée sur le pH.

Le nombre de sites actifs chargés négativement augmente, en raison de l'attraction de l'électricité statique entre le colorant chargé négativement et la surface du matériau absorbant chargé positivement. La raison du choix de ces valeurs de pH pour étudier leur effet était que l'adsorption du bleu de méthylène était la plus élevée lorsqu'on augmentait le pH d'environ deux degrés. Le pH optimal a été estimé à 12 et pour le NET 4.3

#### IV.2.4. Effet de la Concentration :

##### ➤ Bleu de méthylène :

Tableau 11: Effet de la Concentration du BM sur le C.A.P

C (mg/l)	10	20	30	40	50
Abs	0.069	0.074	0.076	0.077	0.086
Ce (mg/l)	0.91	1.07	1.13	1.17	1.46
R (%)	99.09	98.93	98.87	98.83	98.54

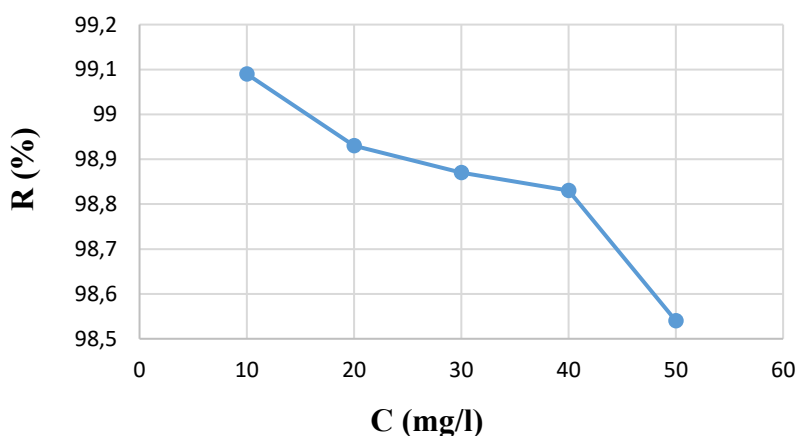


Figure 25 : Effet de la Concentration du BM sur le C.A.P.

##### ➤ Eriochrome noir T :

Tableau 12: Effet de la Concentration du NET sur le C.A.P

C (mg/l)	0.5	2	3.5	5	7	8.5	10
Abs	0.090	0.092	0.095	0.102	0.105	0.110	0.116
Ce (mg/l)	2.26	2.51	2.88	3.76	4.13	4.76	5.51
R (%)	97.74	97.49	97.12	96.24	95.87	95.24	94.49

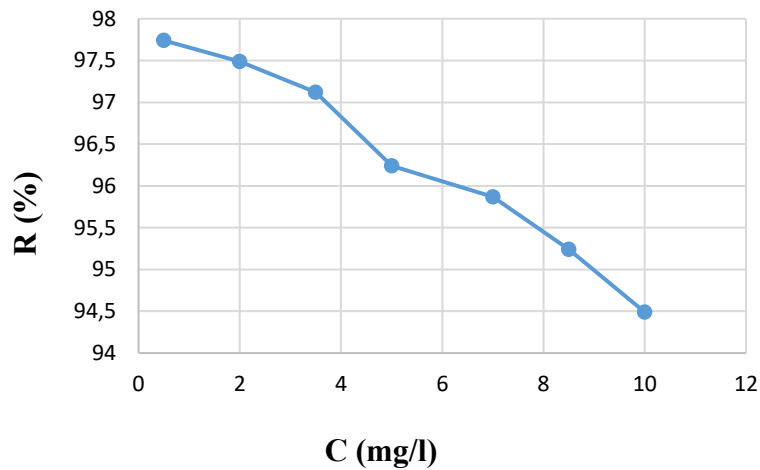


Figure 26 : Effet de la Concentration du NET sur le C.A.P.

On peut conclure que lorsque la concentration augmente, à mesure que l'absorbance augmente, le rendement diminue en raison de la saturation de l'eau par le colorant. Ainsi, à faible concentration, le rendement est plus élevé pour les deux colorants.

#### IV.2.5. Isothermes d'adsorption :

➤ **Bleu de méthylène :**

Tableau 13: L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P

C (mg/l)	10	20	30	40	50
Abs	0.069	0.074	0.076	0.077	0.086
Ce (mg/l)	0.91	1.07	1.13	1.17	1.46
Qe	197.60	411.52	627.60	844.13	1055.21

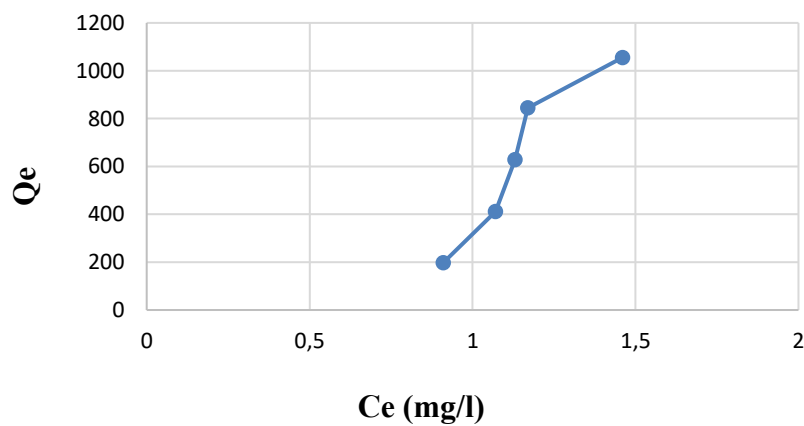


Figure 27 : L'isotherme d'adsorption du BM sur le C.A.P

## ➤ Eriochrome noir T :

Tableau 14 : L'isotherme d'adsorption du NET sur le C.A.P

C (mg/l)	3.5	5	7	8.5	10
Abs	0.095	0.102	0.105	0.110	0.116
Ce (mg/l)	2.88	3.4	4.13	4.76	5.51
Qe	38.75	77.5	179.37	233.75	280.62

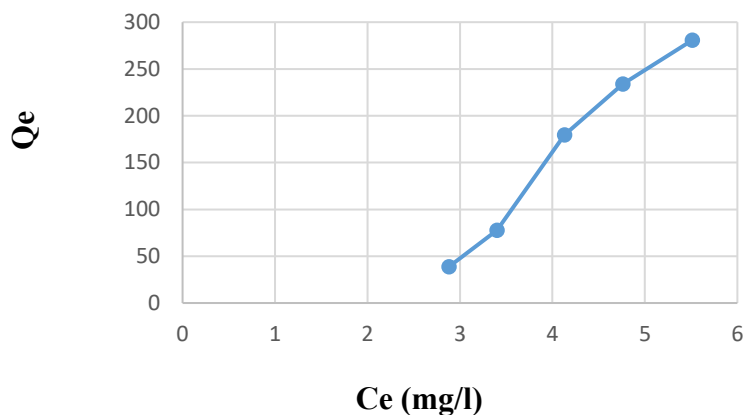


Figure 28 : L'isotherme d'adsorption du NET sur le C.A.P.

## IV.2.5.1. Isothermes de Langmuir [50] :

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins. Il est décrit par l'expression suivante :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{k_1 \times q_m} \times \frac{1}{C_e}$$

Avec :

- $q_e$  : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant – capacité d'adsorption - (mg/g).
- $q_m$ : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g).
- $C_e$ : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).
- $K_1$ : la constante de Langmuir.

➤ **Bleu de méthylène :**

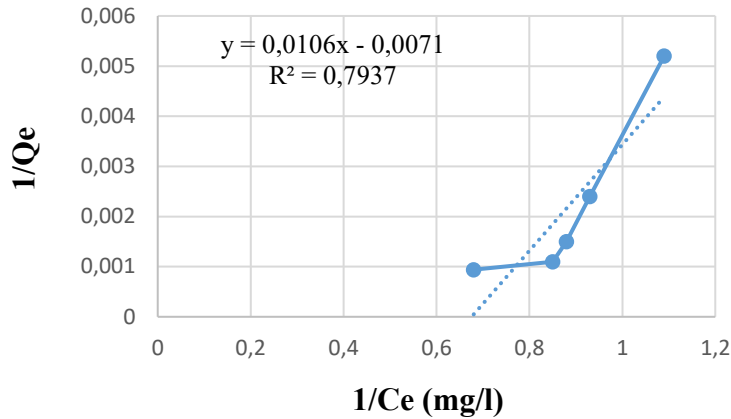


Figure 29 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.

Modèle de Langmuir

➤ **Eriochrome noir T :**

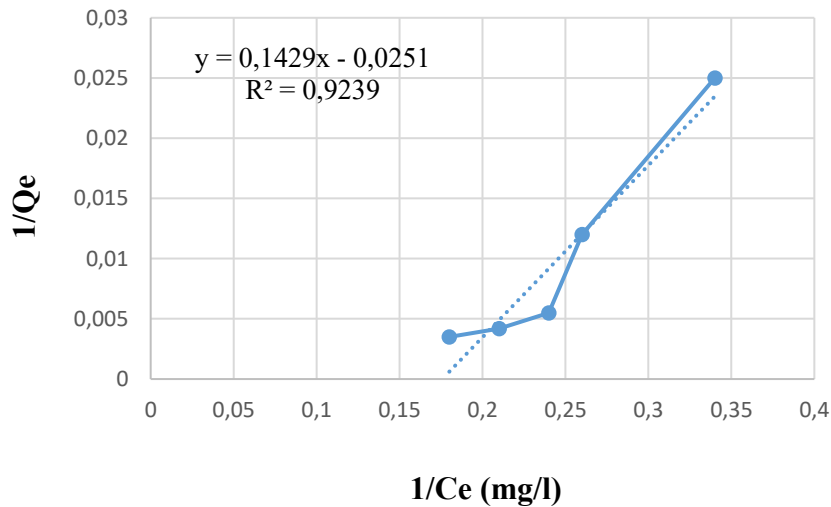


Figure 30 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du NET sur le C.A.P.

Modèle de Langmuir

**IV.2.5.2. Isothermes de Freundlich [51]:**

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

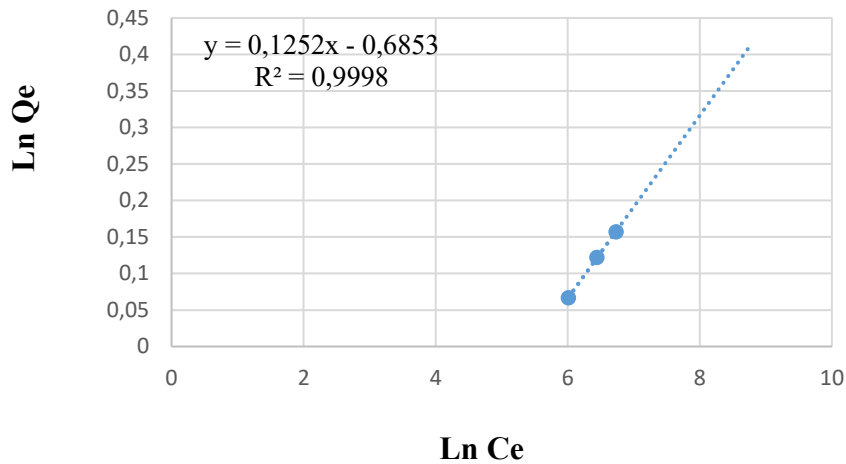
$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Avec :

- $q_e$  : quantité adsorbée par gramme du solide.
- $C_e$  : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.
- $K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristique de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis D'un soluté donné.

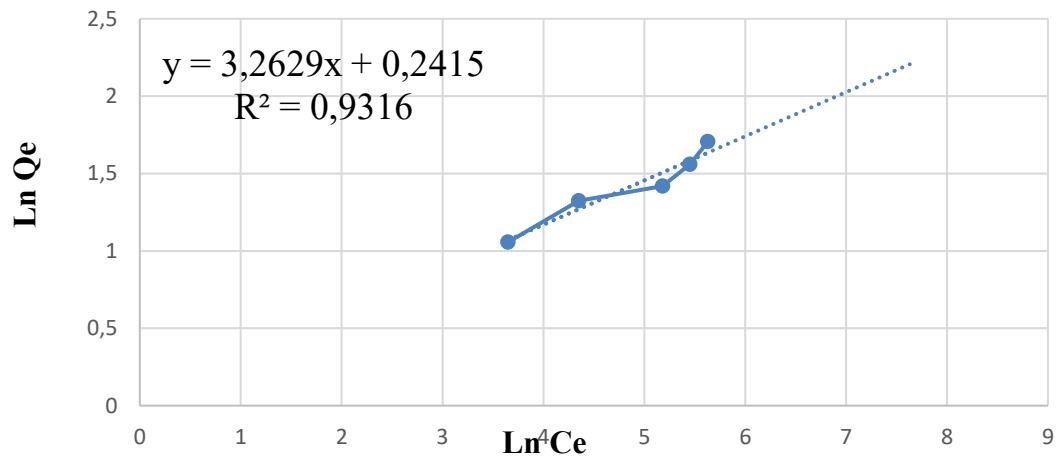


➤ **Bleu de méthylène :**



**Figure 31 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du BM sur le C.A.P.**  
Modèle de Freundlich

➤ **Eriochrome noir T :**



**Figure 32 : Modélisation des isothermes sur l'adsorption du NET sur le C.A.P.**  
Modèle de Freundlich

Tous les résultats déduits à partir des courbes de modélisation selon Langmuir et Freundlich sont Regroupés dans le Tableau 14, et 15

**Tableau 15 : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du BM sur le CAP**

Paramètres de LANGMUIR			Paramètres de FREUNDLICH		
$K_l \left(\frac{1}{mg}\right)$	$q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	$R^2$	$K_f$	N	$R^2$
-0.67	-140.84	0.7937	0.50	7.98	0.9998

**Tableau 16 : Coefficients de Freundlich et de Langmuir pour l'adsorption du NET sur le CAP**

Paramètres de LANGMUIR			Paramètres de FREUNDLICH		
$K_l \left(\frac{1}{mg}\right)$	$q_m \left(\frac{mg}{g}\right)$	$R^2$	$K_f$	N	$R^2$
-0.17	-39.84	0,9239	1.27	0.30	0.9316

**Conclusion :**

Langmuir est le meilleur modèle pour étudier l'isotherme d'adsorption du BM et le NET sur le charbon actif.

C'est parce que ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'adsorbant. Ainsi, la formation d'une monocouche à la surface de l'absorbant donne un meilleur résultat que les Autres modèles.

Et expérimentalement à partir de la courbe, il existe une corrélation entre la quantité d'adsorbant et la concentration à l'équilibre.



## *Chapitre V : plans d'expériences*

### V.1. Introduction :

Historiquement, un chercheur effectue des expériences de manière séquentielle en faisant varier les paramètres les uns après les autres. Cette méthode donne des résultats mais elle est coûteuse en temps et nécessite la réalisation d'un grand nombre d'expérience.

Pour résoudre ce problème, il faut adopter une démarche rigoureuse dans la réalisation des essais. La méthode des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats. La méthode des plans d'expériences vise à organiser de façon économique et rationnelle une expérience dépendant de plusieurs paramètres. Cette méthode permet d'assurer la qualité des résultats de l'expérience tout en apportant le maximum de renseignements pour un minimum d'expériences à réaliser [52].

### V.2. Définition des plans d'expériences :

Un plan d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique [53].

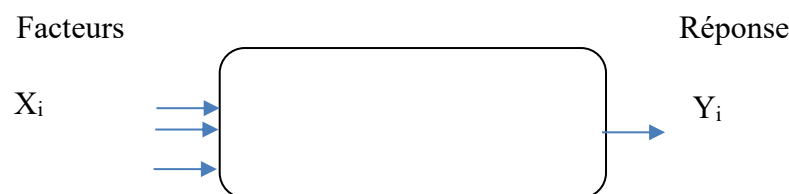


Figure 33 : entrée et sortie d'une expérience

### V.3. Les avantages des plans d'expériences :

L'intérêt majeur des plans d'expérience réside dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expérimentations à réaliser lors de la phase d'essais, en déterminant au préalable les réels facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier [53].

### V.4. Typologie des plans d'expérience :

- Les plans du premier degré : Ces plans dits factoriels ont une grande importance pratique, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires
- Les plans du second degré : Ils sont consacrés aux facteurs continus prenant plus de deux niveaux et dont l'interprétation est basée sur des modèles du second degré, il s'agit des plans composites, de Doehlert, Box-Behnken et autres. Ces plans se prêtent bien à une étude séquentielle des facteurs
- Les plans des mélanges : qui sont adaptés aux facteurs avec contraintes tels que les concentrations des constituants d'un mélange. Ils ne s'appliquent qu'aux facteurs continus [52].

Le plan qui fait l'objet de notre travail est le plan de Box-Behnken

### V.5. La surface de réponse :

Lorsque nous planifions des expériences pour étudier comment un système ou un processus réagit à différentes variables, nous utilisons souvent des plans d'expériences. Chaque point expérimental dans notre plan est défini par des valeurs spécifiques de nos variables (que nous pouvons appeler  $X_i$ ) et une mesure correspondante de notre réponse ( $Y_i$ ).

Pour visualiser ces données, nous avons besoin d'un espace avec une dimension de plus que l'espace de nos variables. Par exemple, pour un plan à deux facteurs, nous utilisons un espace à trois dimensions : une dimension pour la réponse et deux dimensions pour les facteurs.

Chaque point dans notre domaine d'étude correspond à une réponse spécifique. L'ensemble de ces points forme une surface dans cet espace à une dimension supplémentaire, que nous appelons la surface de réponse.

Notre objectif est de comprendre précisément cette surface de réponse, car elle reflète la relation entre nos variables et notre réponse. Cela nous permet de savoir comment ajuster nos variables pour optimiser notre réponse. Cependant, nous voulons aussi limiter le nombre d'expériences nécessaires pour caractériser cette surface avec une précision adéquate, car chaque expérience peut être coûteuse en termes de temps et de ressources.

### V.6. Vocabulaire :

#### V.6.1. Facteur :

Les facteurs sont les variables que nous souhaitons étudier et qui sont supposées influencer le système. Ils peuvent être de nature quantitative ou qualitative, continue ou discrète, et contrôlables ou non contrôlables. Habituellement, nous considérons des facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que nous pouvons contrôler. Ces facteurs sont définis par deux bornes, une inférieure (bas) et une supérieure (haut). Nous représentons le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1). [54].

#### V.6.2. Réponses :

Une réponse expérimentale est une manifestation mesurable que l'on observe lorsque l'on fait varier les paramètres étudiés. Un phénomène peut être éventuellement décrit par plusieurs réponses expérimentales [55].

#### V.6.3. Matrice d'expérience :

La matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente, sous forme codée ou non codée, l'ensemble des expériences à réaliser. C'est un tableau constitué de  $n$  lignes correspondant aux  $n$  expériences à réaliser et de  $K$  colonnes, correspondant aux  $K$  variables étudiées. L'élément  $X_{ij}$  de la matrice ainsi formée correspond à la valeur des niveaux que prend la  $j^{\text{ème}}$  variable à la  $i^{\text{ème}}$  Expérience [56].

**V.6.4. Effet d'un facteur :**

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau (-1) à une autre valeur au niveau (+1), comme indiqué sur la (figure 34). Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des Indications

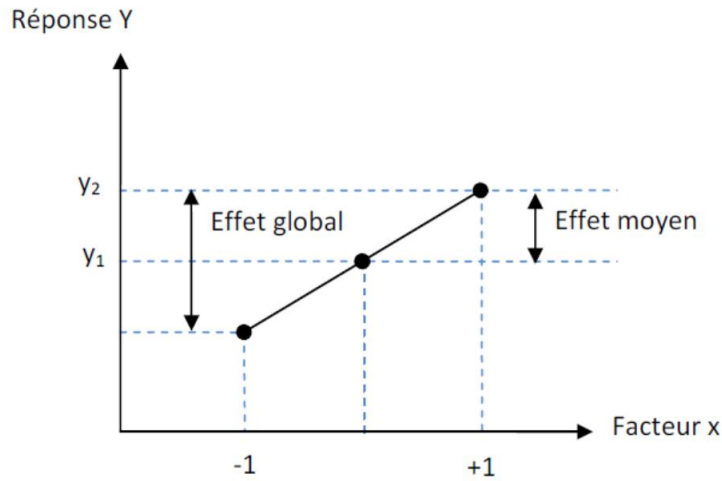


Figure 34 : Illustration de l'effet d'un facteur

**V.6.5. Interaction :**

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé

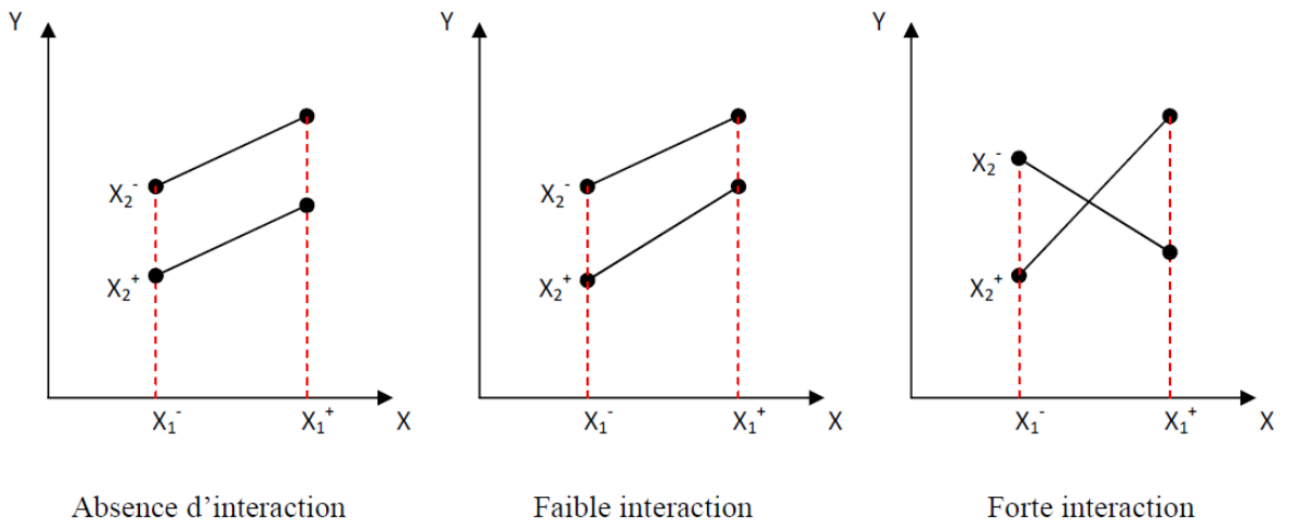


Figure 35 : Illustration d'une interaction

### V.6.6. Modèle mathématique

Il s'agit d'une relation mathématique qui illustre comment la variation d'un ou de plusieurs facteurs influence la réponse. L'objectif de modéliser cette réponse à l'aide d'un modèle mathématique est de pouvoir prédire toutes les réponses possibles dans le domaine d'étude sans nécessairement mener toutes les expériences. Ce modèle est communément appelé modèle postulé ou à priori. [52].

### V.7. Plans de Box-Behnken :

Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions. Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire. Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel  $2^2$  qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais ( 12 arêtes et 3 points au centre-Figure 36 ) [57].

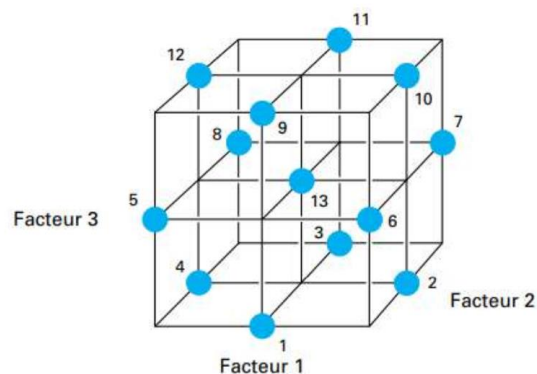


Figure 36: Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

#### V.7.1. Propriétés des plans de Box-Behnken :

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils nécessitent 3 niveaux pour chacun des facteurs ;  $-1$ ,  $0$  et  $+1$  pour assurer la condition d'orthogonalité.
- Ils possèdent la propriété de séquentialité
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales. [57]

### V.8. Modélisation :

#### V.8.1. Le principe de l'expérimentation :

Nous avons opté pour le plan de Box-Behnken pour cette étude. Ce choix découle principalement de son faible coût, puisqu'il requiert seulement 15 expériences, contrairement à un plan factoriel complet à 3 niveaux par facteur, qui en demande 27.

Les trois variables retenues pour ce plan (voir tableau 15) sont la masse ; la concentration et le PH. Ce plan nous permet d'analyser en détail les effets des trois variables (la masse; la concentration et le PH) afin de déterminer les conditions optimales pour une adsorption maximale. Les données obtenues seront ensuite soumises à une analyse statistique appropriée.

**Tableau 17 : Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken (BM)**

Facteurs		Niveaux		
		-1	0	+1
X <sub>1</sub>	La masse	1.5	2	2.5
X <sub>2</sub>	Concentration	10	20	30
X <sub>3</sub>	PH	6	9	12

**Tableau 18 : Facteurs et domaine d'étude du plan de Box-Behnken (NET)**

Facteurs		Niveaux		
		-1	0	+1
X <sub>1</sub>	La masse	0.4	0.6	0.8
X <sub>2</sub>	Concentration	0.5	2	3.5
X <sub>3</sub>	PH	2	4	6

### V.8.2. La matrice :

La matrice du plan de Box-Behnken pour trois facteurs se compose de quinze essais, incluant trois au centre du domaine, ainsi que les réponses expérimentales correspondantes (rendement maximale de l'élimination du BM et le NET ), comme présenté dans les tableaux suivants :

**Tableau 19 : Plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales (BM)**

OrdreStd	OrdEssai	TypePt	Blocs	m	c	pH	Rendement
1	1	2	1	1,5	10	9	97,65
2	2	2	1	2,5	10	9	99,25
3	3	2	1	1,5	30	9	96,69
4	4	2	1	2,5	30	9	98,55
5	5	2	1	1,5	20	6	92,45
6	6	2	1	2,5	20	6	96,20
7	7	2	1	1,5	20	12	98,52
8	8	2	1	2,5	20	12	99,98
9	9	2	1	2,0	10	6	97,45
10	10	2	1	2,0	30	6	92,45
11	11	2	1	2,0	10	12	99,96



12	12	2	1	2,0	30	12	99,02
13	13	0	1	2,0	20	9	98,90
14	14	0	1	2,0	20	9	98,79
15	15	0	1	2,0	20	9	98,85

**Tableau 20 : Plan de Box-Behnken avec les réponses expérimentales (NET)**

OrdreStd	OrdEssai	TypePt	Blocs	M	c	pH	Rendement
1	1	2	1	0,4	0,5	4	96,74
2	2	2	1	0,8	0,5	4	96,62
3	3	2	1	0,4	3,5	4	99,24
4	4	2	1	0,8	3,5	4	98,99
5	5	2	1	0,4	2,0	2	94,99
6	6	2	1	0,8	2,0	2	99,49
7	7	2	1	0,4	2,0	6	98,24
8	8	2	1	0,8	2,0	6	95,49
9	9	2	1	0,6	0,5	2	94,74
10	10	2	1	0,6	3,5	2	99,85
11	11	2	1	0,6	0,5	6	94,75
12	12	2	1	0,6	3,5	6	98,74
13	13	0	1	0,6	2,0	4	98,37
14	14	0	1	0,6	2,0	4	98,49
15	15	0	1	0,6	2,0	4	98,17

Les données de ces tableaux seront soumises à un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique.

V.8.2.b. Diagramme de Pareto pour :

➤ Le bleu de méthylène :

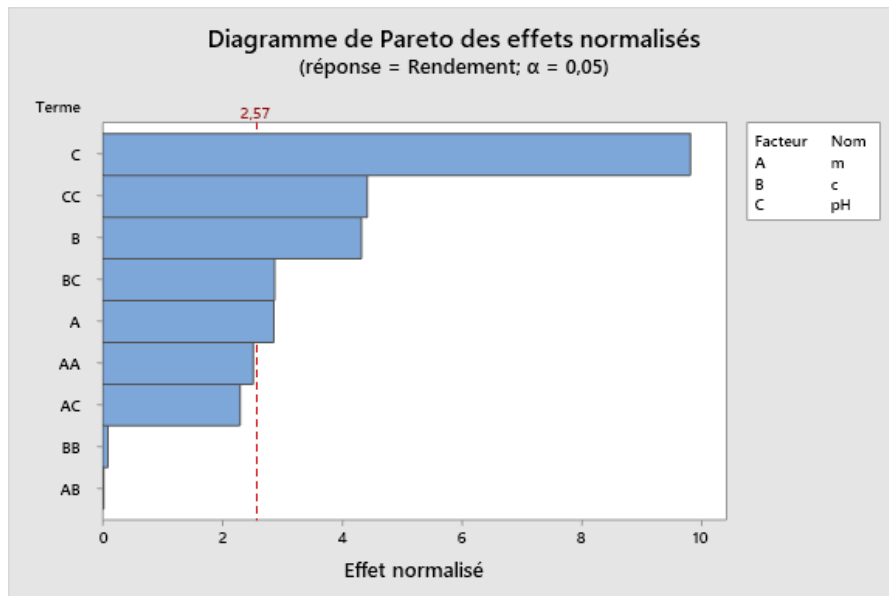


Figure 37 : Diagramme de Pareto des effets normalisés de BM

➤ Noir Eriochrome T :

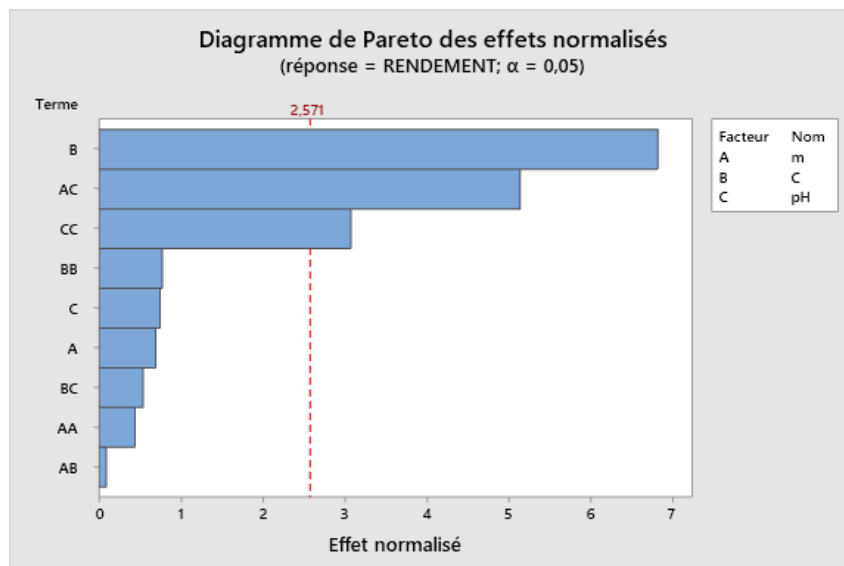


Figure 38 : Diagramme de Pareto des effets normalisés de NET

Ces diagrammes (figures 37 et 38) les diagrammes de Pareto en remarque :

Pour le BM : D'après le Figure 37 le pH le paramètre le plus influant sur l'adsorption du BM par le charbon actif, la concentration influence également mais d'une manière beaucoup moins importante l'effet de la masse moindre par rapport à l'effet de pH et la concentration.

Pour le NET :

D'après la Figure 38 le pH reste le paramètre le plus influant sur l'adsorption du NET par le charbon actif, la masse et la concentration influent également mais d'une manière beaucoup moins importante

**V.8.2.c. Le coefficient de détermination  $R^2$  pour :**➤ **Le bleu de méthylène :**

La valeur du coefficient de détermination  $R^2 = 97,00\%$  est bonne et  $R^2_{\text{prév}} = 51,96\%$  (Tableau 21), ce qui indique que le modèle est relativement bien expliqué. Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

**Tableau 21 : Récapitulatif du modèle pour le BM**

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,763114	97,00%	91,59%	51,96%

➤ **Noir Eriochrome T :**

La valeur du coefficient de détermination  $R^2 = 94,39\%$  est bonne et  $R^2_{\text{prév}} = 11,85\%$  (Tableau 22), ce qui indique que le modèle est relativement bien expliqué. Donc il existe une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées.

**Tableau 22 : Récapitulatif du modèle pour le NET**

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,705151	94,39%	84,29%	11,85%

**V.8.2.d. Equation de régression en unités non codées pour :**➤ **Le bleu de méthylène :**

Taux d'élimination de BM

$$\begin{aligned} \text{Rendement} = & 54,27 + 22,85 m - 0,429 c + 4,833 \text{ pH} - 4,00 m*m - 0,00035 c*c \\ & - 0,1950 \text{ pH*pH} \\ & - 0,0015 m*c - 0,585 m*\text{pH} + 0,0366 c*\text{pH} \end{aligned}$$

**Noir Eriochrome T :**

Taux d'élimination du NET

$$\begin{aligned} \text{RENDEMENT} = & 77,94 + 24,1 m + 1,96 C + 5,011 \text{ pH} - 4,04 m*m - 0,126 C*C \\ & - 0,2823 \text{ pH*pH} \\ & - 0,11 m*C - 4,531 m*\text{pH} - 0,063 C*\text{pH} \end{aligned}$$

**V.8.3. Analyse de la variance (DOE) :****V.8.3.a. L'analyse de la variance pour :**➤ **Le bleu de méthylène :**

L'analyse de la variance (tableau 23), montre deux valeurs P et F des effets principaux. Ces deux valeurs indiquent que le modèle est significatif. C'est-à-dire au moins un facteur a un effet significatif sur la réponse.

Tableau 23 : L'analyse de la variance pour le BM

Les facteurs	F	P	Signification
La masse	8,20	0,035	Significatif
Concentration	18,73	0,008	Significatif
PH	96,47	0,000	Significatif

Il est à noter que tous les facteurs sont significatifs puisqu'ils respectent les deux conditions suivantes :  $P < 0,05$  et  $F > 1$ .

➤ **Noir Eriochrome T :**

L'analyse de la variance (tableau 24), montre deux valeurs P et F des effets principaux. Ces deux valeurs indiquent que le modèle est significatif. C'est-à-dire au moins un facteur a un effet significatif sur la réponse.

Tableau 24 : L'analyse de la variance pour le NET

Les facteurs	F	P	Signification
La masse	0.48	0.520	Non significatif
Concentration	46.57	0.001	Significatif
PH	0.56	0.489	Non significatif

En remarque que la concentration à une  $P = 0,001$  et  $F = 46.57$  donc ce facteur est le plus significatif, car il vérifie les deux conditions de  $P < 0,05$  et  $F > 1$ .

**V.8.3.b. Diagrammes des effets principaux pour :**

➤ **Le bleu de méthylène :**

Le diagramme des effets principaux nous informe sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur le taux d'élimination de BM.

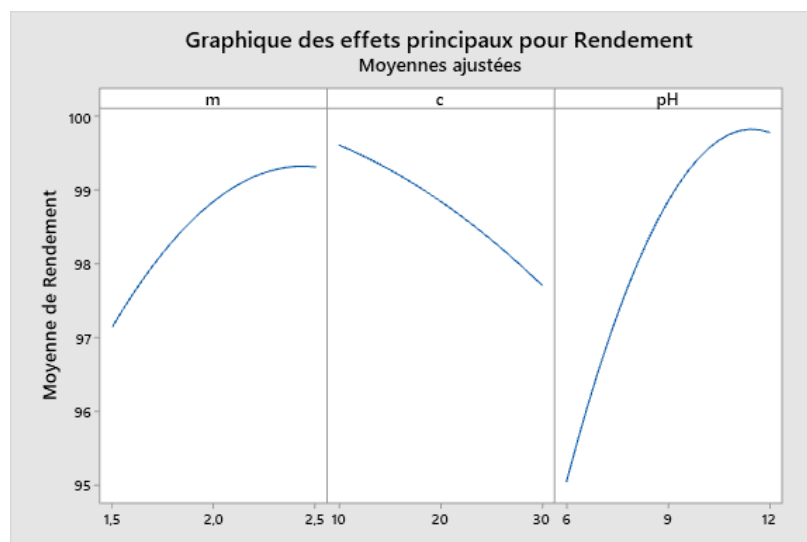


Figure 39 : Diagramme des effets principaux pour le BM

D'après la figure 39 on a :

- Le rendement augmente pour un pH allant de 6 jusqu'à 12 donc un meilleur rendement jusqu'à atteindre un pH = 12.
- Le rendement augmente en augmentant la masse en partant de 1,5 g jusqu'à atteindre un seuil pour 2.5g.
- Lorsque la concentration augmente en remarque une diminution de rendement à partir de concentration de 10mg/l jusqu'à 30mg/l

➤ **Noir Eriochrome T :**

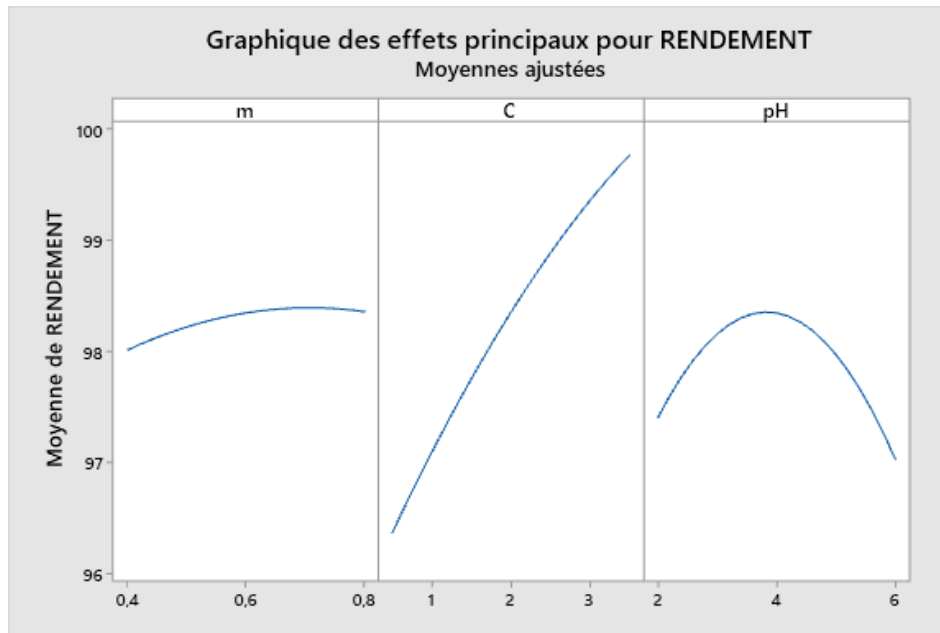


Figure 40 : Diagramme des effets principaux pour le NET

On remarque que lorsque le pH est entre la valeur de 2 et 6 le rendement augmente de pH 4 le rendement est de ce dernier est optimal (égale à 98.5%) et faible rendement dans les pH 2 et 6

- Concernant la masse plus elle s'approche de la valeur de 0,8 g plus le taux d'adsorption est meilleur jusqu'à ce qu'il soit maximal pour une masse = 0,8g
- Lorsque la concentration et augmente en remarque une augmentation de rendement à une valeur maximal.

**V.8.3.c. Diagrammes des effets d'interactions des facteurs sur le taux d'élimination de :**

➤ **Le bleu de méthylène :**

Le diagramme des interactions (figure 41) sont généralement utilisés pour visualiser les interactions pendant une opération DOE, dans laquelle l'effet d'un facteur dépend du niveau d'un autre facteur. Le diagramme suivants (figure 41) montre que plus la différence de pente est grande entre les lignes, plus le degré d'interaction est élevé. Si les droites sont parallèles indiquent l'absence d'interactions.

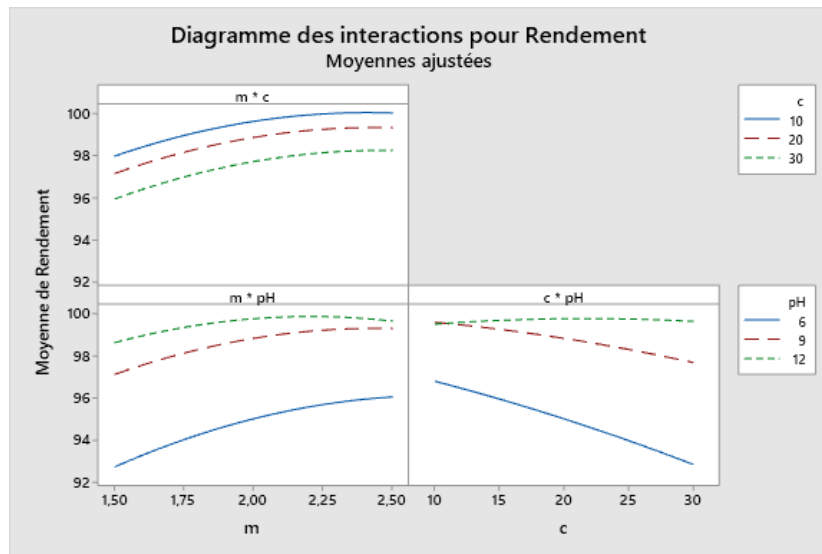


Figure 41 : Diagramme des effets d'interactions de BM

Diagramme des effets d'interactions des facteurs la masse et concentration sur le rendement d'élimination du BM

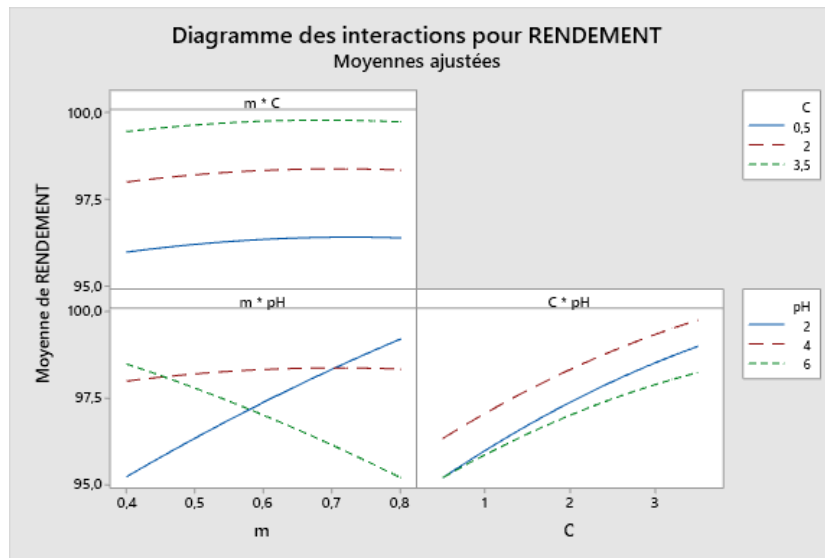
D'après diagramme 1 on remarque que pas d'interaction entre les courbes donc lorsque la masse augmente et que la concentration diminue nous remarquons une augmentation de rendement d'élimination de BM

Donc le meilleur rendement et 100% pour une masse de 2.5g et concentration de 10mg/l

Diagramme des effets d'interactions des facteurs pH et la masse sur le rendement d'élimination du BM  
 En remarque presque une interaction entre deux courbes donc Diagramme 2 indique que pour une faible masse du 1.5 g nécessite un milieu acide (pH = 6) pour un meilleur rendement d'élimination de 93% et pour une moyenne masse de 2 g et le pH du milieu basique 9 on a un rendement D'élimination supérieur à 98 %, et pour une masse plus élevée 2.5 g et un pH = 12 on a un rendement optimal voisinant les 100%  
 Diagramme des effets d'interactions des facteurs pH et la concentration sur le rendement d'élimination du BM

D'après le diagramme 3 il y a une interaction entre deux courbes en remarque que à concentration 10mg/l on obtient un meilleur rendement d'élimination pour un pH = 9 et 12 (milieu basique), dans le milieu acide une meilleur rendement 96 % lorsque augmente la concentration on remarque une diminution de rendement Distingue qu'on a un rendement d'élimination optimal du BM pour une concentration égale à 10mg/ et pH du milieu milieu basique qui t'égal 12 .

➤ **Noir Eriochrome T :**



**Figure 42 : Diagramme des effets d'interactions de NET**

Diagramme des effets d'interactions des facteurs la masse et la concentration sur le rendement d'élimination du NET

D'après diagramme 1 on remarque que pas d'interaction entre les courbes donc lorsque la concentration augmente en remarque une augmentation de rendement d'élimination de NET donc pour meilleur rendement qui supérieur à 95 % il faut soit une concentration 3.5mg/l et quel que soit la masse

Diagramme des effets d'interactions des facteurs pH et la masse sur le rendement d'élimination du NET :

En remarque presque une interaction entre les courbes

Diagramme 2 indique que pour une faible masse de 0.4 g nécessite un milieu acide (pH = 2) pour un meilleur rendement d'élimination de 95% et pour une moyenne masse de 0.6 g et le même pH=6 on a un rendement D'élimination supérieur à 95 %, et pour une masse plus élevée 0.8 g et un pH = 6 on a un rendement optimal voisinant à 100% et pour un pH 4 en meilleur rendement d'élimination supérieur à 97.5% qu'elle soit la masse

Diagramme des effets d'interactions des facteurs pH et la concentration sur le rendement d'élimination du NET

D'après le diagramme 3 il y a une interaction entre deux courbes En remarque une augmentation de rendement avec l'augmentation de la concentration et le pH donc meilleur rendement voisinant à 100% Distingue qu'on a un rendement d'élimination optimal du NET pour une concentration égale à 3.5mg/ et pH du milieu milieu acide qui t'égal 4

#### V.8.4. Les graphiques de contour :

À partir du modèle mathématique validé, on utilise un logiciel spécifique pour créer des contours 2D. Ces graphiques aident à trouver des solutions optimales avec une précision accrue, permettant ainsi une analyse plus claire des résultats. Les courbes de contour sont générées avec MINITAB 19 en combinant trois facteurs, chacun représenté par deux axes X et Y. La réponse est visualisée par une région ombragée sur le graphique en 2D.

##### V.8.4.a. Les graphiques de contour pour :

Les figures 43 ;44 représentent les graphiques 2D qui illustrent l'évolution de la réponse (le taux d'élimination BM) en fonction des niveaux de deux facteurs.

##### ➤ Le bleu de méthylène :

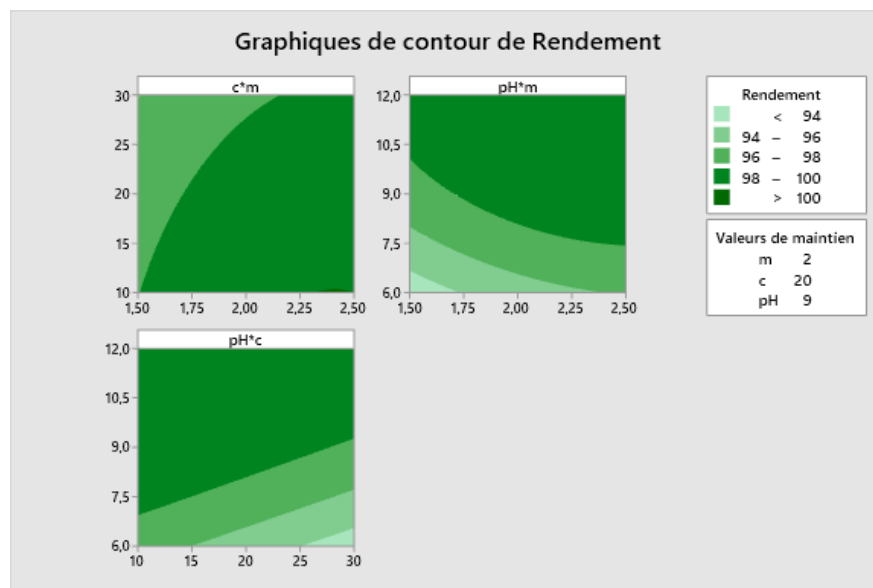


Figure 43 : Graphique de contour du taux d'élimination de BM

Le premier diagramme représente le diagramme de contour des deux facteurs la concentration et la masse. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse qui est représenté par une région vert foncé prise dans un intervalle de concentration 10mg/l et une masse compris entre 1,5 g jusqu'à 2.5 g

Le deuxième diagramme représente deux facteurs pH et la masse. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse. Pour la combinaison des facteurs pH et la masse, il apparait une région vert foncé dans laquelle le rendement d'élimination de BM est plus élevé (supérieur à 98 %) pour un intervalle de masse comprise entre 1,5 g et 2,5 g, et un pH du milieu entre [10 - 12].

Le dernier diagramme de contour des deux facteurs pH et la concentration. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse. Pour la combinaison des facteurs pH et la concentration, il apparait une région vert foncé prise dans un intervalle de pH 7 jusqu'à 12 et une concentration de 10 mg/l.



➤ **Noir Eriochrome T :**

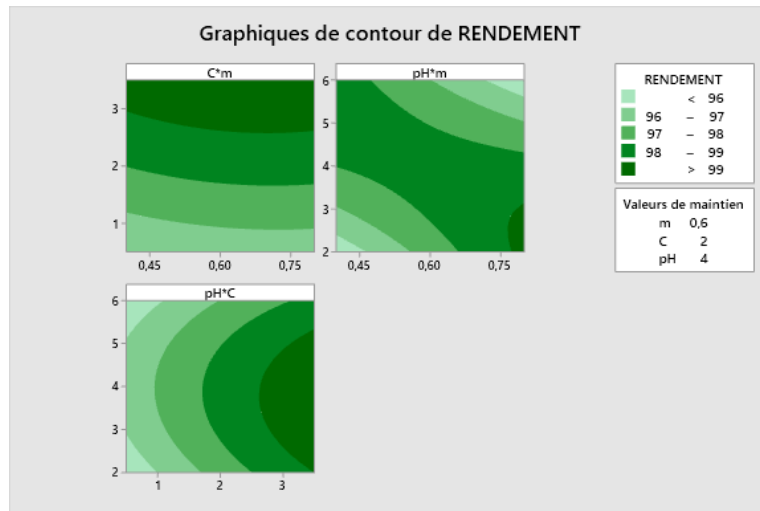


Figure 44 : Graphique de contour du taux d'élimination de NET

Le premier diagramme représente le diagramme de contour des deux facteurs la concentration et la masse. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse qui est représenté par une région vert foncé variante entre moins de 0.45g et plus de 0.75g et une concentration supérieure de 3mg/l.

Le deuxième diagramme de contour représente des deux facteurs le pH du milieu et la masse. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse (le rendement d'élimination du NET) qui est représentée par une région verte très foncée de plus de 99% pour une masse supérieure à 0.75g et pour le pH une région vert foncé compris entre 2 et 3

Le dernier représente le diagramme de contour des deux facteurs le pH du milieu et la concentration. Les deux facteurs nous renseignent sur l'évolution de la réponse (rendement) qui est représentée par une région vert foncé de plus de 3mg/l et un pH compris entre 2et 5.

**V.8.5. Optimisation :**

**V.8.5.a. Optimisation des réponses pour :**

➤ **Le bleu de méthylène :**

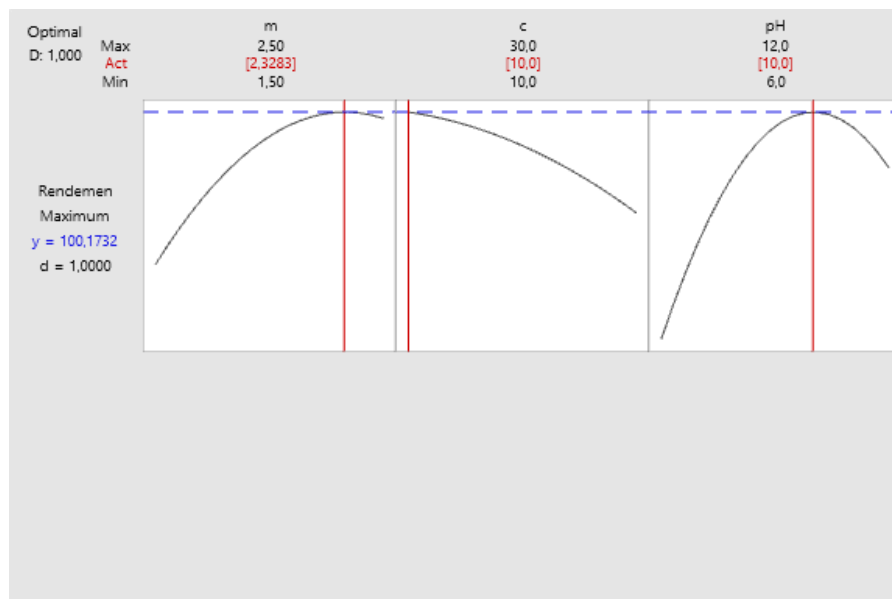


Figure 45 : Optimisation des réponses pour le BM

D'après la figure 45 on conclue que pour avoir le meilleur rendement d'élimination de BM possible on doit fournir ces paramètres :

- Masse = 2,3283 g
- Concentration = 10 mg/l
- pH = 10

En remarque que le rendement d'élimination de BM dans ce cas est 100,1732%

Dans les expériences le meilleur rendement est 99.98% dans les conditions suivantes :

- Masse = 2,5 g
- Concentration = 20 mg/l
- pH = 12

➤ **Noir Eriochrome T :**

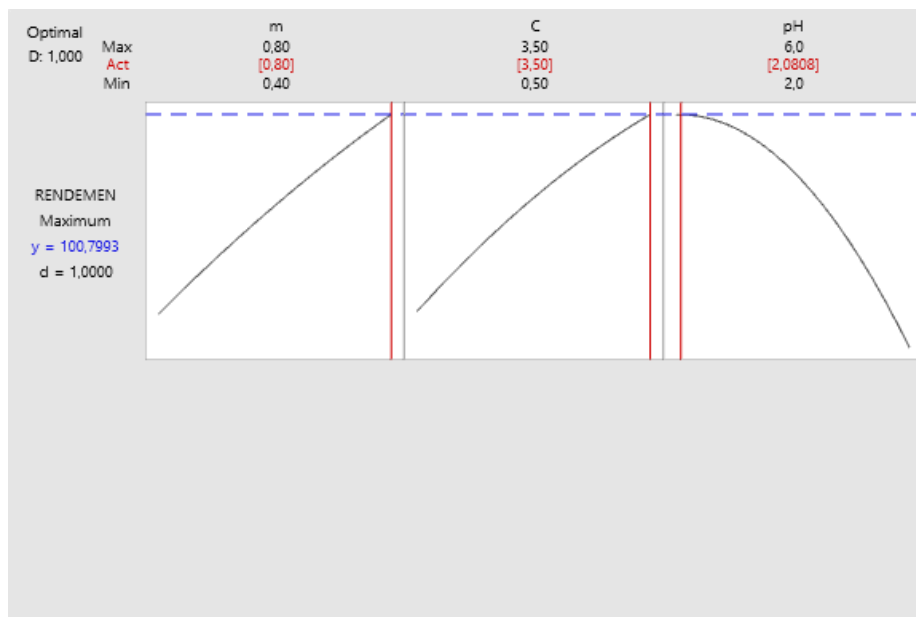


Figure 46 : Optimisation des réponses pour le NET

D'après la figure 46 on conclue que pour avoir le meilleur rendement d'élimination de NET possible on doit fournir ces paramètres :

- Masse = 0.8 g
- Concentration = 3.5 mg/l
- pH = 2.0808

En remarque que le rendement d'élimination de NET dans ce cas est 100,7993%

Dans les expériences le meilleur rendement est 99.85% dans les conditions suivantes :

- Masse = 0.6 g
- Concentration = 3,5 mg/l
- pH = 2



*CONCLUSION*

## Conclusion

En résumé, notre recherche en laboratoire a démontré l'efficacité remarquable du charbon actif en tant qu'adsorbant de premier choix dans la lutte contre la pollution de l'eau. Nous avons examiné divers paramètres tels que la masse de charbon, le temps de contact, la concentration et le pH pour déterminer les conditions idéales d'adsorption du bleu de méthylène et de l'Eriochrome Noir T, qui sont des colorants impliqués dans la pollution de l'eau, ont été évaluées. Les résultats ont révélé que pour le bleu de méthylène :

- Une masse initiale de 2300 mg
- Un temps de contact de 120 minutes
- Un pH de 12

Pour l'Eriochrome Noir T :

- Une masse initiale de 800 mg
- Un temps de contact de 90 minutes
- Un pH de 4,3

Il a été observé que pour atteindre une adsorption maximale, une diminution de la concentration conduit à une augmentation de l'adsorption, quel que soit le colorant.

Les modèles cinétiques et thermodynamiques ont confirmé que la cinétique d'adsorption est du modèle de Langmuir pour l'isotherme d'adsorption. Ces résultats prometteurs suggèrent que le charbon actif pourrait être utilisé de manière rentable pour éliminer différentes substances indésirables de l'environnement, soulignant ainsi son potentiel dans la lutte contre la pollution de l'eau et la préservation de la santé humaine.

De plus, l'utilisation du modèle de Box-Behnken a permis de déterminer les conditions optimales pour l'élimination de polluants spécifiques tels que le BM et le NET, soulignant l'importance de comprendre les interactions entre les paramètres opérationnels pour une élimination efficace des contaminants. Les résultats ont également souligné l'impact significatif de la masse, de la concentration ; et du pH sur les performances d'élimination des polluants, avec des recommandations spécifiques pour chaque substance.

Enfin, nos observations ont confirmé l'importance de maintenir des conditions spécifiques, notamment le pH optimal et la quantité précise d'adsorbant, pour maximiser l'efficacité de l'adsorption tout en évitant un surdosage inefficace. En somme, cette étude offre des perspectives encourageantes pour l'utilisation du charbon actif comme solution efficace et économique pour traiter diverses sources de pollution de l'eau.



# *Références bibliographiques*

- [1] A. MEDEKHEL, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, El Oued : UNIVERSITE CHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED ,Faculté de la Technologie,2018
- [2] Y. ISMAILI, Optimisation des conditions d'immobilisation de la lipase candida rugosa (CRL) par la Méthode des Surfaces de Réponse (RSM) : UNIVERSITE CHAHID HAMMA LAKHDAR EL-OUED, Faculté de la Technologie,2016
- [3] <https://www.quebecscience.qc.ca/pose-ta-colle/quest-ce-que-la-pollution> ,QUEBEC SCIENCE ; consulté le 10/04/2024
- [4] <https://www.auvergne-rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr/la-pollution-de-l-air-c-est-quoi-a11001.html>,La Direction régionale de l'environnement, de l'aménagement et du logement (DREAL) ; Publié le 24/02/2017 ; consulté le 10/04/2024.
- [5] <https://urlz.fr/qADx> ; centre d'information sur l'eau, consulté le 11/04/2024.
- [6] K. KARA, Chapitre 2 Pollution des sols M1 Pollution et agrosystèmes : UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, page 1.
- [7] HDR- L. TOUATI, Cours de pollution des eaux, Constantine : UNIVERSITE FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1, Département Biologie & Ecologie Végétale ,2021
- [8] <https://urlz.fr/qAEC> ; société chimique de France, consulté le 12/04/2024.
- [9] R. DJEBAR, étude de la décoloration du (BM) en milieu hétérogène et homogène : UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA, Faculté des Sciences de l'Ingénierat, Département de Génie des Procédés,2019
- [10] H. MANSOUR, B. BOUGHZALA, O. DRIDI, D. BARILLIER, D. CHEKIR-GHEDIRA, L. & R. MOSRATI, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : JOURNAL OF WATER SCIENCE ; Volume 24, numéro 3, 2011, consulté le 15/04/2024
- [11] Z. JAMAL et A. NEGHBIL, Méthodes de traitement des eaux polluée par les colorants : UNIVERSITE DE M'SILA, Faculté Des Sciences, Département Des Sciences De La Nature Et De La Vie ,2020
- [12] G. FERNANE, Toxicité des colorants et différentes techniques de traitement des effluents : ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles ,2017
- [13] <https://urlz.fr/qAJd>, Bleu de méthylène : indication, utilisation, dangereux ; 2022 consulté le 18/4/2024

- [14] Fiches De Données De Sécurité conformément au Règlement (CE) No. 1907/2006 Date de préparation 23-févr.-2010 Date de révision 20-oct.-2023 Numéro de révision 9
- [15] F. SAIDI ; Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée : UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID– Tlemcen, Faculté des Sciences, Département de Chimie, Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement ,2013
- [16] R. DENDEN, A. CHIBANI, Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T par charbon actif : UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS -MOSTAGANEM, Département De Génie Des Procédés,2021
- [17] H.AZI, Adsorption d'un colorant anionique sur Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) : UNIVERSITE AHMED DRAIA -ADRAR, Faculté des Sciences et de la Technologie Département des Sciences de la Matière,2021
- [18] fiche de données de sécurité, conformément au règlement (ce) no. 453/2010 version 1 - date de révision 19.09.2017,date d'impression : 19.09.2017
- [19] L. NAIDJA, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption : UNIVERSITE DE MENTOURI-CONSTANTINE, faculté des sciences exactes, département de chimie ,2010
- [20] A. BOULMEREDJ, I. BOULMEREDJ, Les adsorbants à base de charbon : UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES, Faculté des hydrocarbures et de la chimie, département gisements miniers et pétroliers, 2020
- [21] H. CHERFAOUI, N. BOUSSOUAR, Adsorption d'un polluant pharmaceutique (Amoxicilline) sur charbon actif : ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, Département Génie Chimique, Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles,2020
- [22] I. CHOUIKA, S. MESBAH, L'élimination de 2, 4,6-trichlorophénol par adsorption sur charbon actif (noyau de datte) Etude comparative avec le charbon commercial : UNIVERSITE DE BLIDA 1, faculté de technologie, département de génie des procédés, 2020
- [23] C. GATUMEL, F. ESPITALIER, R. CALVET, É. RODIER, A. CHAMAYOU, A. RYCK, H. BERTHIAUX, J. DODDS, P. GUIGON, K. SALEH, A. DELEBARRE ; L'isotherme d'adsorption, Sciences et Technologies des Poudres, (2.0.11).19 mars 2024

- [24] S. BEKKOUCHE, Etude de la dégradation photo catalytique et de l'adsorption du Phénol sur  $TiO_2$  Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons :UNIVERSITE MENTOURI - CONSTANTINE, 2012
- [25] M. DESTRIAU, G. DORTHE, Roger-I Ben-Aïm. Cinétique et dynamique chimiques, Technip, 978-2710803799 (1981).
- [26] N.AYAWEI, A.NEWTON EBELEGI, D.WANKASI. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, Journal of Chemistry Volume (2017), Article ID 3039817, 11 pages.
- [27] K. BOPARAI , M.JOSEPH, DENIS M. O'CARROLL. Materials Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles, Volume 186, Issue 1, 15 ,2011
- [28] AYAWEI N, EKUBO A. T, WANKASI D, DIKIO E. D, Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO<sub>3</sub>: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies, Orient J Chem (2015);31(3)
- [29] D.Kumar Belaid ,S.Kacha,Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois :JOURNAL of Water Science ,Volume 24, numéro 2, 2011, p. 131–144
- [30] M. MOUDA, Analyse statistique avancée des modèles d'adsorption, dépollution des effluents industriels : UNIVERSITE M. KHIDER -BISKRA, Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Sciences de la Matière,2018
- [31] I. BENYOUCEF, L. TLIDJANE, Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte : UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI -BORDJ BOU ARRERIDJ, Faculté des sciences et des technologies, Domaine des sciences de la matière,2021
- [32] A. DĄBROWSKI, (2001). Adsorption—from theory to practice. Advances in colloid and interface science, 93(1-3), 135-224.)
- [33] W. CHEKIROU, T. Kerbache, Etude et Analyse d'une machine frigorifique solaire à adsorption,2017
- [34] M. ENOCK FRANCK, élimination du bleu de méthylène par le noyau d'abricot active : UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS-MOSTAGANEM, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique,2016
- [35] S. MOREAU, L'adsorption et l'environnement, culture iences chimie,2003
- [36] H.NASRI , S.BAHA, Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants : UNIVERSITE AHMED DRAÏA-ADRAR, Faculté des Sciences et de la Technologie Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables,2020



- [37] S. MARSTEAU, Traitement Des Gaz Dangereux Captés Sur Les Lieux De Travail ; ED 4263 ; institue nationale de recherche et de sécurité INRS ; page 04 ; Adsorption
- [38] R. POISSON, Le charbon actif, l'actualité chimique - mai 2015 - n° 396
- [39] V. Jeanne-Rose, A. Durimel, N. Passé, Presses universitaires de Franche-Comté, chapitre VIII. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées ; Courtin et Sarra Gaspard ; p. 241-273
- [40] S. HAZOURLI, adsorption et électro-sorption de composés organiques sur charbon actif en grains : USTHB, Thèse de doctorat, 1991
- [41] G. GREVILLOT, traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux, Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [42] O. JOSEPH. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par bio-sorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [43] C. VERMA, A. MUMTAZ, R. QURAIISHI, Charbon actif : progrès et applications The Royal Society of Chemistry ,2023 ,Publié par la Royal Society of Chemistry, [www.rsc.org](http://www.rsc.org) .
- [44] J. OMLIN, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne 2010.)
- [45] Dr. M. SHIVASHANKAR, Histoire, méthode de production, structure et Applications du charbon actif ; Revue internationale de recherche et de technologie en ingénierie (IJERT) ; ISSN : 2278-0181 ; Vol. 6 Numéro 06, Département de l'Ingénierie Mécanique ; Institut de technologie Siddaganga ; Tumkur, Inde, 2017
- [46] LENNTECH, Traitement de l'eau et de l'air, 2004
- [47] Cyril Et Gomella, Traitement des eaux publiques industrielles et privées , Edition Eyrolles, Paris 1978
- [48] L.M. SUN et F. MEUNIER. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur, (2007). J 2 730
- [49] Um5a\_fsr/ Filière SMC/ S4/ Module 14/ Cours de Spectroscopie/ Chapitre III/ F. GUEDIRA
- [50] H. QIUHONG, X. ZHIPING, Q. SHIZHANG, F. HAGHSEREHT, G. MICHAEL-WILSON, L. QING. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007).191-199.

- [51] R. BACCAR, M. SARRA, J. BOUZID, M. FEKI, P. BLANQUEZ. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211- 212 (2012).310-317.
- [52] O. LADJAL, A. MOKADEM Belmokhtar, Optimisation du pH, dose et température paramètres d'adsorption par une modélisation avec le plan de box-behnken :UNIVERSITE ABDEL HAMID IBN BADIS – MOSTAGANEM,2021
- [53] R. LINDER, Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2005. Paris
- [54] J.J. ROUSSELLE, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.
- [55] J.J. DROESBEKE, J. FINE, G. SAPORTA, Plans d'expériences : applications à l'entreprise. Editions TECHNIP, 1997
- [56] J.J. ROUSSELLE, Thèse de doctorat. Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Université François Robelais, 2003.
- [57] R. FIRDAWS, K. BOUKHALLAT, Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant sur le séchage de la pomme de terre : UNIVERSITE KASDI-MERBAH -OUARGLA, Faculté des sciences appliquées, Département de génie des procédés2021.