



Mémoire de fin d'études

PRESENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE: Master

Filière : chimie

Option : chimie analytique

THÈME

*Adsorption de réactivered 141 par un déchet
lignocellulosique : le marc de café*

Préparé par :

Chaourare Fatima

Akroum Ahlam

Encadré par :

M^{eme} BOUNAB. F

M^r. BAHLOL. H

Soutenu Publiquement le 10 /07 /2021 Devant le jury composé :

Président : Chikouche Iman

MCA

UBBA

Examineur : Halati abdelhek

MCA

UBBA

Rapporteur: M^{eme} BOUNAB. Farida

MAA

UBBA

Co-rapporteur : Bahloul hamza

Doctorant

UBBA

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

*Ce travail a été effectué dans le Laboratoire chimie analytique à l'Université .de bourdj
bou arraridj*

*Tout d'abord je remercie Dieu le tout puissant, pour la bonne santé, la volonté et de la
patience qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.*

*Je remercie très sincèrement mon encadreur de ce travail Madame F. Bounab Maître
de assistant à l'université de BBA, pour sa permanente disponibilité, ses conseils
pertinents, ses orientations Judicieuses, sa patience et diligence, ses suggestions et
critiques qui ont grandement facilité ce travail..*

*J'adresse mes sincères remerciements et ma gratitude à co-encadreur H. Bahloul pour
ses conseils avisés et l'aide qu'il nous a apportée tout au long de la préparation de ce
mémoire.*

Je tiens à remercier également l'ensemble des membres de mon jury

*Je dis un grand merci à tous mes collègues et mes amis en particulier I .Ben youcef L.
Telidjan et R.harzallah*

*Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin
à la concrétisation de ce travail*

dédicace

A mon très cher père AKROUM MILOUD

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A La personne la plus chère à mon cœur: Ma mère DJALILA qui m'a supporté vaillamment pas à pas tout au long de ma vie ..., Les mots ne suffisent pas pour exprimer toute l'affection que j'éprouve pour toi ; je te dois ma réussite, mon éducation, ma fierté. Tu m'as aimé très profondément et tu as été toujours une mère idéale.

Merci

mon mari SAHLI SMIAL qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

A mes chers frères HALIM OUSSAMA ABDARHMAN

A tous les moments d'enfance que vous avez passés avec moi, mes frères, en signe de ma profonde gratitude pour l'aide que vous m'avez apportée. et encouragements. J'espère que nos liens fraternels se renforceront et se poursuivront.

Je dédie mon travail à mon cher fils DJAWHAR, EDDIN ASSIL

que Dieu te protège, mon petit, et j'espère que tu seras fier de moi à l'avenir

A TOUTE MA FAMILLE

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

A mes amies FATIMA MASOUDA Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies .

AHLEM

didicace

A mon très cher père **CHAOIRARE ABDANOUR**

Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es.

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

A La personne la plus chère à mon cœur: Ma mère **baztout khalissa** qui m'a supporté vaillamment pas à pas tout au long de ma vie ..., Les mots ne suffisent pas pour exprimer toute l'affection que j'éprouve pour toi ; je te dois ma réussite, mon éducation, ma fierté. Tu m'as aimé très profondément et tu as été toujours une mère idéale.

Merci

mon mari **chala bilal** qui est toujours à mes côtés qui a su enrichir ce qui était en moi et qui a fait naître et nourrir de nouvelles valeurs de la vie de mon moi profond.

A mes chers frères **Youssef et Younass**

A tous les moments d'enfance que vous avez passés avec moi, mes frères, en signe de ma profonde gratitude pour l'aide que vous m'avez apportée. et encouragements. J'espère que nos liens fraternels se renforceront et se poursuivront.

à mes soeurs **hanane thiziri et amel**

Vous avez partagé ma vie et la vie de notre famille en même temps depuis l'enfance jusqu'à maintenant. J'ai enfin connu le bonheur d'avoir une sœur aînée sur laquelle on peut compter, la tendresse et les conseils de la deuxième et dernière sœur, qui est la fleur de la famille. Je vous dis merci et je vous souhaite bonheur, réussite et prospérité. je vous aime mes beautés

A TOUTE MA FAMILLE

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

A mes amies **Ahlem khawla asma somia** Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies .

fatima

LISTE DES FIGURES

Figure .I.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque.	10
Figure .I.2: Synthèse d'un colorant anthraquinoniques	11
Figure .I.3 : La formule de rouge alizarine.	11
Figure .I.4 : Formule du phtalocyanines de cuivre.	11
Figure.I.5: Structures d'un colorant réactif.	12
Figure .II.1: Phénomène d'adsorption.	23
Figure .II.2 : Schéma de l'adsorption physique.	24
Figure .II.3 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.	25
Figure .II.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir	30
Figure .II.5 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich.	31
Figure.III.1 : Schemasynoptique-des-differentes-voies-dactivation-de-la-coque-de-coco-charbon.	42
Figure.III.2 : Les différents formes de charbon actif.	43
Figure .III .3 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.	44
Figure .III.4 : schéma représente la texture de grain de charbon actif.	45
Figure .IV.1 : Schéma représente les étapes de préparation du charbon actif	50
Figure .IV.2 : représente Les valeurs de pH et point de charge nulle (pH_{pzc})	51
Figure .IV.3 : Analyse par microscopie électrique à balayage de CAC	53
Figure .IV.4 : structure du ReactiveRed 141	54
Figure .V .1 : Courbe représenté les valeurs de R% en fonction du temps de contact $C_0 = 10$ mg/L, dose de charbon = 0,25g/L, temps de contact= 120 min et $T=25$ °C).	58
Figure. V.2 : Influence du pH initial sur le rendement du colorant utilisé ($C_0 = 10$ mg/L, dose de charbon = 0,25g/L, temps de contact= 120 min et $T=25$ °C).	59
Figure. V.3 : Influence de la concentration initiale de colorant sur le rendement (la	

LISTE DE FIGURE

dose du charbon actif = 0,25g/L, pH=3, temps de contact = 120 min, T= 20°C). 60

Figure .V.4 : Influence de la dose du biosorbant sur le rendement d'élimination 61

Figure. V.5 : Influence de la température sur le rendement du HE7B sur CAC. (Co =10 mg/L, temps de contact: 120 min, pH =3, dose deCAC : 0,25g/L). 62

Figure .V.6 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. 63

Figure .V. 7: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich. 64

Figure .V.8 : Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption du HE7B sur CAC. 65

Figure .V.9 : Modèle cinétique «pseudo-Second-ordre » appliqué à la biosorption du HE7B sur CAC. 66

Figure .V.10 : Modèle cinétique «de diffusion intra particule » appliqué à la Biosorption du HE7B sur CAC. 68

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DE TABLEAU

Tableau I. 1 : Composants majeurs typique d'eau usée domestique.	4
Tableau I.2 : les différents polluants métallique, leurs utilisations et leurs classifications.	5
Tableau I.3: Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.	9
Tableau III.1. Propriétés physiques de quelques adsorbants.	36
Tableau III.2 : Principales caractéristiques du charbon activé.	39
Tableau V.1 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de colorant HE7B sur le charbon actif.	64
Tableau V.2: Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du HE7B.	67
Tableau V.3: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.	69

Lister des abréviations

Nomenclature des différents charbons activés

CA	Charbons actifs
CAC	Charbon actif commercial
CAC	Charbons actif commerciaux
CAG	Charbons actifs en grains
CAP	Charbons actifs en poudres

L'abréviation

Q	capacité d'adsorption du support ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
C ₀	concentration initiale du substance
M	Masse du support (g)
Q _e	quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
C _e	concentration de la substance en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
K _l	constante de Freundlich
C ₀	concentration initiale du soluté
MC	marc de café
PH _{PZC}	Le ph de point de charge nulle
MEB	microscopie électrique à balayage
TDS	solides dissous
DBO	demande biochimique en oxygène
DBO ₅	demande biochimique en oxygène après 5jours
DCO	demande chimique en oxygène
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
MES	matières en suspension

LISTE DES ABRE'VIATION

TA	titré alcalimétrique
TAC	titré alcalimétrique complet
NG L	Azote globale
L	épuiser de la cuve
HE-7B	réactif red; colorant réactive rouge
C_0	Concentration initiale de colorant
K_L	Coefficient de Langmuir
Q_{max}	Capacité d'adsorption limitée liée à un nombre limité de sites d'adsorption
q_e	constant de Freundlich
K_{id}	constant diffusion intra particulaire
$t_{1/2}$	Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)
T	Température
UV	Ultraviolet
V	Volume de la solution
N	coefficient respectivement à partir l'origine
C_t	concentration de colorant dans la solution à l'instant t (mg / l)
Q_t	quantité de charbon dans la solution à l'instant t (mg / l)

TABLE DES MATIERES

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERAL 01

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LA POLLUTION D'EAUX ET LES DIFFERENTS POLLUANT

I. 1. Introduction	03
I. 2. La pollution des eaux	03
I.3. La pollution naturelle	04
I.4. La pollution industrielle	04
I.5. Sources des eaux usées	05
I.5.1. Les eaux usées domestiques	05
I.5.2. Les eaux usées urbaines	05
I.5. 3. Les eaux usées industrielles	05
I.6. Composition des eaux usées	05
I.7. Les différents types de polluants	06
I.7.1. Les polluants minérales	06
I.7.1.1. Les polluants métalliques	06
I.7.1.2. Les polluants azotés	08
I.7.1.3. Les polluants phosphatés	08
I.7.2. Les polluants organiques	08
I.7.2.1. Polychlorobiphényles (PCB)	08
I.7.2.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	08
I.7.3. Solvants chlorés	09
I.7.4. Dérivés du benzène	09
I.7.5. Aniline et dérivés	09
I.7.6. Pesticides	09

I.7.7. Les colorants textiles	09
I.7.7.1. Introduction	09
I.7.7.2. Définition	10
I.7.7.3. Propriétés des colorants	10
I.7.7.4. Origine de la coloration d'une substance	11
I.7.7.5. Classification des colorants textiles	12
I.7.7.5.1. Classification chimique	12
A. Colorants azoïques	12
B. Colorants anthraquinoniques	12
C. Les phtalocyanines	13
I.7.7.5.2. Classification tinctoriale	14
A. Colorants réactifs	14
B. Colorants directs	14
C. Colorants dispersés	14
D. Colorants acides ou anioniques	15
F. Colorants à mordants	15
G. Colorants de cuve	15
I.7.7.6. Toxicité des colorants	16
I.7.7.6.1. Toxicité des milieux aquatiques	16
I.7.7.6.2. Toxicité des effluents textiles	16
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	19

Chapitre II : L'ADSORPTION ET LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT

II.1. Introduction	22
II.2. Le langage de l'eau	22
II.2.1. Turbidité	22
II.2.2. Matières en suspension (MES)	22

II.2.3. Couleur	23
II.2.4. titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)	23
I.2.5. Salinité	23
II.2.6. Demande biochimique en oxygène (DBO)	23
II.2.7. La demande Chimique en Oxygène (DCO)	23
II.2.8. Azote global (NGL)	24
II.2. 9. Azote Kjeldahl (NTK)	24
II.3. Procédés de traitement des eaux	24
II.3.1. Le prétraitement	24
II.3.2. Le traitement primaire	24
II.3.3. Le traitement secondaire	25
II.3.4. le traitement tertiaire	25
II.3.5. Le traitement des boues	25
II.3.6. L'adsorption	26
II.3.6.1. Généralités sur l'adsorption	26
II.3.6.2. l'adsorption et chimie des surfaces	27
II.3.6.3. Paramètres influant sur l'adsorption	27
II.3.6.4. Type d'adsorption	27
A. Physisorption	28
B. Chimisorption	28
II.3.6.5. Mécanismes d'adsorption	29
II.3.6.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions	29
II.3.6.5.2. Adsorption par liaison hydrogène	29
II.3.6.5. 3. Adsorption par les forces de Van der Waals	30
II.3.6.5.4. Rétenion hydrophobe	30
II.3.6.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	30
II.3.6.6.1. La température	30
II.3.6.6.2. Porosité	30

II.3.6.6.3. Nature de l'adsorbat	31
II.3.6.6.4. Nature de l'adsorbant	31
II.3.6.6. 5. La surface spécifique	31
II.3.6.6. 6. Le PH	31
II.3.6.6.7. Masse de l'adsorbant	31
II.3.6.6.8. Solubilité de l'adsorbat	32
II.3.6.7. Différents types d'isothermes d'adsorption	32
II.3.6.7.1. Capacité d'adsorption	32
II.3.6.7.2. Concept d'isotherme d'adsorption	32
II.3.6.7.2.1. Isotherme de Langmuir	33
II.3.6.7.2.2. Isotherme de Freundlich	34
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	36

CHAPITRE III : LE CHARBON ACTIF ET LES DIFFERENTS ADSORBANTS

III.1. Définition d'un adsorbant	39
III.2. Structure de l'adsorbant	39
III.3. Les propriétés physiques des adsorbants	39
III.4. Solubilité de l'adsorbat	40
III.5. Polarité	40
III.6. Structure moléculaire de l'adsorbat	40
III.7. Masse moléculaire de l'adsorbat	40
III.8. Les différents Types d'adsorbants	41
III.8.1. Zéolithe	41
III.8.2. Les gels de silices	41
III.8.3. Alumines activées	41

III.8.4. Argile	42
III.8.5. Charbons actifs	42
III .8.5.1. Généralités	42
III .8.5.2. Principales applications	43
III.8.5.3. Préparation du charbon actif	44
III.8.5.3.1. Choix du matériau d'origine	44
III.8.5.3.2. Carbonisation	44
III.8.5.3.3. Activation	45
III.8.5.4. Les différentes formes du charbon actif	46
III.8.5.5. Structure du charbon actif	47
III.8.5.6. Texture du charbon actif	48
A. Macrospores	48
B. Mésopores	48
C. Micropores	48
III.8.5.7. Propriétés superficielles du charbon actif	49
III.8.5.8. Fonctions de surface	49
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITER IV : Mode Opérateur Matérielle Utilisée

IV.1. Introduction	53
IV .2. Le support solide	53
IV.3.Préparation du charbon actif	53
IV.4.Caractérisation physico-chimique de charbon actif	55
IV.4.1.Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})	55

IV.5.Analyse par microscopie électronique à balayage	56
IV.6.Spectrophotométrie d'absorption UV-visible	57
IV.6.1.Cuve à échantillon	58
IV.6.2.Préparation des échantillons	58
IV.7.Le choix de colorants	58
IV.8.Méthodologie expérimentale	59
IV.8.1.Mode en batch	59
IV.8.2.Démarche expérimentale	60
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61

CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1.Introduction	62
V .2.Etude paramétrique	62
V .2.1.Effet du temps de contact	62
V.2.2.Effet de pH	63
V.2.3.Effet de la concentration initiale de colorant	64
V.2.4 .L'influence de la dose du biosorbant	65
V.2.5.Effet de la température	66
V.3.Modélisation avec les isothermes d'adsorption	67
V.4.Etude cinétique	70
Conclusion	74
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	75
CONCLUSION GENERALE	76

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément vital, indispensable, sans elle il n'y aurait aucune vie possible sur terre. Elle a toujours guidée le déplacement des populations à proximité des ressources en eau, elle est le berceau des civilisations. On la retrouve en effet dans toutes les activités qui rythment notre quotidien. Mais, nos besoins en eau ne s'arrête pas là, en effet la majorité des activités industrielles utilisent de grandes quantités d'eau et déversent dans l'écosystème des quantités importantes d'eaux usées. L'économie de l'eau pour sauver la planète et pour faire l'avenir d'humanité est ce que nous avons besoin maintenant. Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut [1]. La présence de colorants dans les eaux usées est une préoccupation majeure pour des raisons toxicologiques et esthétiques. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t.an-1[2]. Les industries telles que le textile, le cuir, le papier, les plastiques utilisent et consomment d'importantes quantités d'eau pour colorer leurs produits. Cela a généré d'importantes quantités d'eaux usées et colorés. La présence même de très petites quantités de certains colorants dans l'eau est visible et indésirable. Dans l'eau beaucoup de colorants sont stables et difficilement biodégradables [3,4]. En conséquence, le traitement des effluents contenant ce colorant s'impose. Au cours de ces trois dernières décennies, plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été rapportées pour la décoloration des eaux usées; quelques-uns, cependant, ont été acceptés par certaines industries. Parmi les nombreuses techniques d'élimination de colorant. 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 [5]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. C'est dans cette optique que le thème de ce mémoire a été proposé, afin d'évaluer les capacités d'adsorption du charbon actif (marc de café) et de colorant HE-7B

Le mémoire est composé de cinq chapitres, les trois premiers chapitres sont consacrés à la partie théorique et le quatrième est dédié à la partie expérimentale ; le cinquième contient les résultats et discussions

Le premier chapitre de cette thèse présente une étude bibliographique relative à la pollution d'eaux et les différents polluants.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le phénomène d'adsorption en phase aqueuse et Les différentes méthodes de traitements.

L'étude de charbon actif végétal commercial et les différents adsorbants faits l'objet du troisième chapitre. Le quatrième chapitre on a représenté les différentes méthodes d'analyse utilisés notre adsorbant aussi que le colorant utilisé en fin le cinquième et le dernier chapitre représente nos résultats expérimentaux suivi par une discussion ; Nous avons étudié la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, et la concentration du milieu.

Enfin, nous avons comparé les performances de notre charbon actif dans les différentes conditions du milieu aqueux, ce qui nous a permis de conclure quand à la possibilité de produire, à partir du marc de café, un charbon actif efficace pour l'élimination du colorant ReactiveRed 141.

CHAPITRE I

LA POLLUTION D'EAUX ET LES DIFFERENTS POLLUANTS

I. 1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. [6]. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels.

I. 2. La pollution des eaux

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante [7]. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O₂ dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons. La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels.

Une prolifération d'algues: bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous [8]. Celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation.

Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux [9]. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie

Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé.

L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [10].

I.3. La pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple [11], le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions.

I.4. La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, [12] suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...), des hydrocarbures (industries pétrolières, transports),

Des métaux (traitements de surface, métallurgie),

Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...),

Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques),

Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau [13], on citera, notamment, les industries agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.

I.5. Sources des eaux usées

Les eaux usées sont des eaux ayant été utilisées pour des usages domestiques [14], industriels ou même agricole, constituant donc un effluent pollué et qui sont rejetées dans un émissaire d'égout.

Les eaux usées regroupent les eaux usées domestiques (les eaux vannes et les eaux ménagères), les eaux de ruissellement et les effluents industriels (eaux usées des usines).

I.5.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques comprennent les eaux ménagères (eaux de toilette, de lessive, de cuisine) et les eaux vannes (urines et matières fécales), dans le système dit « tout- à-l'égout » [14].

Les eaux usées domestiques contiennent des matières minérales et des matières organiques.

I.5.2. Les eaux usées urbaines

Les eaux usées urbaines comprennent les eaux usées domestiques et les eaux de ruissellement (eaux pluviales, eaux d'arrosage des voies publiques, eaux de lavage des caniveaux, des marchés et des cours) [15] les eaux qui ruissellent sur les toitures, les cours, les jardins, les espaces verts, les voies publiques et les marchés entraînent toutes sorte de déchets minéraux et organiques: de la terre, des limons, des boues, des silts, des sables, des déchets végétaux (herbes, pailles, feuilles, graines, etc.) Et toutes sortes de micropolluants.

I.5. 3. Les eaux usées industrielles

Tous les rejets résultant d'une utilisation de l'eau autre que domestique sont qualifiés de rejets industriels. Cette définition concerne les rejets des usines, mais aussi les rejets d'activités artisanales ou commerciales: blanchisserie, restaurant, laboratoire d'analyses médicales, etc.

La variété des eaux usées industrielles est très grande. Certains de ces eaux sont toxiques pour la flore et la faune aquatiques, ou pour l'homme. Il faut bien distinguer les eaux résiduaires et les liquides résiduaires de certaines industries

I.6. Composition des eaux usées

La composition des eaux usées, est extrêmement variable en fonction de leur origine (industrielle, domestique, etc.).Le Tableau I.1 regroupe les concentrations de certains polluants

dans une eau domestique [16]

Tableau I. 1 Composants majeurs typique d'eau usée domestique [16]

Constituents	Concentration (mg/L)		
	Fort	Moyen	Faible
Solides totaux	1200	700	350
Solides dissous (TDS)	850	500	250
Solides suspenders	350	200	100
Azote (en N)	85	40	20
Phosphore (en P)	20	10	6
Chlore1	100	50	30
Alcalinité (en CaCO ₃)	200	100	50
Graisses	150	100	50
DBO _{5 2}	300	200	100

I.7. Les différents types de polluants

I.7.1. Les polluants minérales

I.7.1.1. Les polluants métalliques

Les caractéristiques des polluants métalliques sont généralement [17] les suivantes :

Non biodégradables et toxiques cumulatifs.

Toxiques quand ils sont présents en grande quantité, mais, pour nombre d'entre eux, indispensables à la vie en petite quantité (oligo-éléments).

Généralement, lorsque l'on recherche des micropolluants minéraux dans le milieu et dans les rejets, ce sont l'arsenic, le cadmium, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc, qui sont analysés. Ce sont, en effet, les 8 métaux identifiés comme « substances toxiques ».

La présence des métaux dans le milieu est d'origine naturelle, du fait de la nature géochimique des terrains drainés par les cours d'eau ou l'aquifère. Mais aussi, les activités anthropiques peuvent conduire à une augmentation de ces concentrations naturelles. Dans le Tableau I.2, les différents polluants métalliques, leurs utilisations et leurs classifications sont résumés.

Tableau I.2 : les différents polluants métallique, leurs utilisations et leurs classifications [17]

Nom du métal	L'utilisation	Classification
L'arsenic(AC)	Métallurgie, tannerie la fabrication de pesticides,	Substance très toxique pour l'environnement aquatique ^(a)
Le cadmium(Cd)	La métallurgie, au traitement de surface, la fabrication de céramique	Dangereuse prioritaire ^(a)
Le cuivre(Cu)	Les domaines de l'électricité, la métallurgie, la photographie	Très toxique pour les organismes aquatiques,
Le chrome(Cr)	La fabrication d'aciers spéciaux verrerie, la photographie.	pouvant Entrainer des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique ^(b)
Le mercure(Hg)	L'industrie électrique (piles, tubes fluorescents...), et dans l'industrie chimique du chlore	Très toxique pour les organismes aquatiques, et pouvant Entrainer des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique ^(b)
Le nickel(Ni)	La préparation des alliages, les chimiques et électrolytiques	C'est une substance classée Prioritaire ^(a)
Le plomb(Pb)	Les carburants automobiles, l'imprimerie, la métallurgie	Présentant des dangers d'effet Cumulatif et présentant des risques possibles d'altérations d fertilité ^(b)
Le zinc(Zn)	Préparation d'alliages, imprimerie et teinture.	

Classification par la directive européenne 2000/60/CE.

Classification CEE (étiquetage réglementaire des substances et préparations dangereuses).

I.7.1.2. Les polluants azotés

Elle rassemble l'azote organique, l'azote ammoniacal NH_4^+ , les nitrates NO_3 et les nitrites NO_2

L'azote ammoniacal résulte de la dégradation des matières organiques et provient essentiellement des rejets urbains. Il est toxique pour les organismes vivants ;

Les nitrates représentent le stade final de l'oxydation de l'azote. Naturellement présents dans le milieu, ils constituent une des sources nutritives des végétaux. Aujourd'hui, ils proviennent essentiellement des engrais agricoles.

Les nitrites sont une forme passagère de la transformation de l'azote organique en nitrates [17]. Ils sont présents en très faible concentration dans les effluents urbains et proviennent généralement des industries agroalimentaires et chimiques ou encore du lessivage des sols.

I.7.1.3. Les polluants phosphatés

Ces polluants à différentes origines comme les détergents industriels, les laiteries, les engrais, et le lessivage des sols riches en phosphore soluble dans l'eau [17]. Elle se présente sous différentes formes et en quantité importante.

I.7.2. Les polluants organiques

I.7.2.1. Polychlorobiphényles (PCB)

Ce sont des substances chlorées très stables (résistantes au feu et non biodégradables). Ils étaient utilisés dans les transformateurs électriques comme isolants [17]. Ils entraient également dans la composition de vernis, encres, peintures solvants. Ce sont en grande majorité des produits de synthèse issus de l'activité anthropique.

I.7.2.2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ce sont des composés issus de la combustion incomplète des produits pétroliers : activités urbaines (chauffage), industrielles et de transports (pots d'échappement des véhicules) [17]. Leur origine est donc généralement diffuse. Dans les eaux de ruissellement, les concentrations moyennes en HAP sont de 0,2 à 1,5 $\mu\text{g/l}$ dans les zones urbaines et peuvent atteindre 7 $\mu\text{g/l}$ aux abords des routes et autoroutes.

I.7.3. Solvants chlorés

Les solvants chlorés sont essentiellement utilisés pour le dégraissage des pièces en mécaniques [17], le décapage de peintures et le nettoyage à sec (pressings). Ils entrent également dans la formulation de différents solvants utilisés par le grand public. Certains dérivés servent à la fabrication de pesticides (hexachlorobutadiène, dichloropropène...).

I.7.4. Dérivés du benzène

Cette famille de composés regroupe des molécules très diverses utilisées presque exclusivement dans l'industrie comme solvant d'extraction (en particulier dans l'industrie des parfums) [17] et intermédiaires de fabrication.

I.7.5. Aniline et dérivés

L'aniline est utilisée en synthèse organique pour la fabrication industrielle de nombreux produits, dans l'industrie des polymères, du caoutchouc [17], des matières colorantes, ainsi que des pesticides et des produits pharmaceutiques.

I.7.6. Pesticides

Appelés également « phytosanitaires ». Les pesticides sont des substances chimiques minérales ou organiques de synthèse utilisées à vaste échelle contre les ravageurs des cultures [17], les animaux nuisibles et les vecteurs d'affections parasitaires ou microbiologiques de l'homme et des animaux domestiques.

I.7.7. Les colorants textiles

I.7.7.1. Introduction

La qualité de l'eau est liée à la présence dans les effluents des substances organiques souvent toxiques. Les colorants utilisés dans l'industrie textile [18], de teinturerie et de papeterie comptent parmi ces substances. L'ennoblissement de l'industrie textile est une activité qui regroupe plusieurs opérations, telles que le blanchissement, la teinture, l'impression etc.... Les techniques employées dépendent des fibres traitées, des bains de teintures appliqués et des produits utilisés. Cette diversité se répercute évidemment sur la nature et la qualité de la pollution générée.

Dans cette étude nous nous sommes intéressés à un colorant textile, cette partie est alors consacrée aux généralités sur les colorants et sur l'impact engendré par leurs rejets sans aucun traitée

I.7.7.2. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent [18], pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du XIX^{ème} siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

I.7.7.3. Propriétés des colorants

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétique, le textile, etc.....

Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques, comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. L'absorption sélective d'énergie par les chromophores est responsable de la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion. Ce sont principalement les doubles liaisons éthyléniques $-C=C-$, les groupements carbonyles $-C=O$ et les groupements azoïques $-N=N-$. La molécule qui les contient devient chromogène. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés groupement auxochromes.

La molécule chromogène n'a de possibilités tinctoriales que par l'adjonction des groupements auxochromes, de nature acide ou basique qui donnent des sels de colorants permettant de fixer avec efficacité les colorants souhaités sur les supports traités [14]. Le Tableau I.3 donne les principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques.

Tableau I.3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes des colorants organiques [14].

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

Outre sa couleur propre, un colorant doit posséder la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements [19]. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués ; résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

I.7.7.4. Origine de la coloration d'une substance

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. [20] Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo

I.7.7.5. Classification des colorants textiles

I.7.7.5.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.3). [21] Les classes chimiques les plus utilisées dans les colorants textiles sont principalement les colorants azoïques, puis les colorants anthraquinoniques et les phtalocyanines.

A. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [21,22].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau [23], et les azoïques dispersés et à mordant non- ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans préalable dans les effluents.

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. [22]

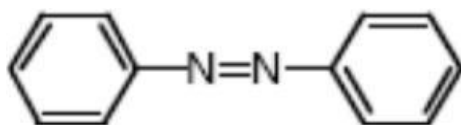


Figure I.1 : Structure d'une molécule de groupement azoïque [18].

B. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques ou la famille des dérivés de la garance représente 23% colorants de synthèse. La racine broyée de la garance servit de teinture rouge depuis l'antiquité égyptienne jusqu'à la première guerre mondiale. L'alizarine de synthèse obtenue dès la fin du XIXème siècle est chimiquement identique à la matière colorante tirée de garance. Les anthraquinones sont constituées de 2 noyaux benzéniques entourant un noyau porteur de 2 fonctions cétones. L'anthraquinone est de couleur jaune pâle, c'est l'introduction de substituant qui permet l'obtention d'orangés, rouges, bruns, verts et bleus.

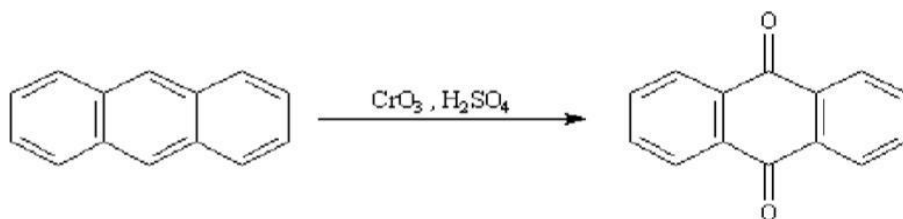


Figure I.2:Synthèse d'un colorant anthraquinoniques

Ils sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH₂). On obtient des composés de toutes les teintes.

Exemple: la rouge alizarine s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH:

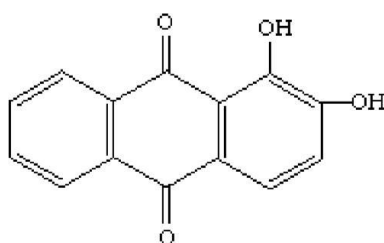


Figure I.3 : La formule de rouge alizarine.

C. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [21, 24,25]. On donne ci-dessous la formule du phtalocyanines de cuivre

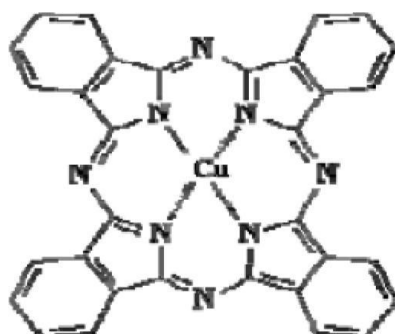


Figure I.4 : Formule du phtalocyanines de cuivre.

I.7.7.5.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

A. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement [26]. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

Ces colorants ont les structures suivantes :

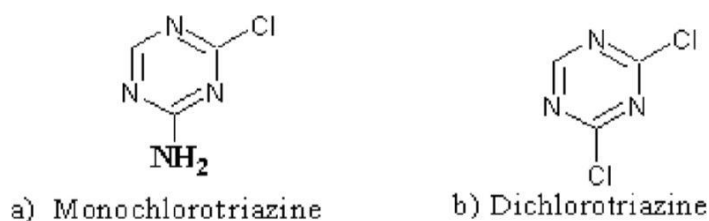


Figure I.5: Structures d'un colorant réactif [27]

B. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse [27]. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc).

C. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal [27]. Bien que ce type d'adsorption corresponde à des liaisons avec la fibre bien plus fortes que dans le cas du polyester où le colorant est dissout, ces liaisons sont facilement rompues par un rupteur de liaisons polaire tel que l'eau. Les solidités au lavage de fibres de polyamide teintées en colorant dispersé sont donc médiocres. Ainsi, on doit connaître la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la

fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant- substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente.

D. Colorants acides ou anioniques

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

E. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

F. 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.

G. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau [28]. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé, c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques.

Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [29].

I.7.7.6. Toxicité des colorants

I.7.7.6.1. Toxicité des milieux aquatiques

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux [30]. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible.

le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [31].

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montrés que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes [32]. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme de textiles traités, ce qui s'avère être élevé [33]. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques 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.

I.7.7.6.2. Toxicité des effluents textiles

La toxicité résulte d'un ensemble de phénomènes complexes mettant en jeu des substances néfastes pour le développement normal des organismes vivants [34]. Des effets pourront être directement perceptibles (mort, apparition de malformation ou de tumeurs ...). Ou plus sournois, telles des difficultés de reproduction, de disparition de certaines espèces animales ou végétales peu visibles. Les substances colorées peuvent engendrer des effets toxiques indirects à savoir la

Réduction de la lumière sur le milieu aquatique entraînant des perturbations au sein des organismes aquatiques.

A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont de type synthétique.

Une étude réalisée sur le recouplement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants a montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [35].

Les colorants présentent des teneurs en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques et la rupture des liaisons azoïques (colorants azoïques) entraîne la formation d'amines primaires toxiques [36]. Cette toxicité est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes en particulier le chlore.

Par ailleurs l'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures [37].

L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg.L⁻¹ en colorant azoïque dans l'eau potable [38]

L'étude menée par Delia et Isika., [38] sur la biotransformation des colorants azoïques a montré qu'approximativement 130 des 3200 colorants azoïques se dégradent en amines aromatiques cancérigènes.

Les travaux de Wang et coll., [39] portant sur la toxicité des effluents textiles sur la bactérie *vibrio fischeri* ont montré que les auxiliaires de colorants contribuent largement à cette toxicité.

Aagào et coll, [40] ont montré que les amines aromatiques de trois colorants basiques : le bleu dispersif 373, l'orange dispersif 37 et le violet dispersif 93 présentent un haut niveau de toxicité pour les salmonelles.

L'étude de la toxicité du colorant noir réactif vis-à-vis de la Daphnie Magna a montré qu'une concentration de 75 mg .L⁻¹ provoque 25% d'immobilisation des Daphnies pendant une durée de 24 heures alors que pour une dose de 100 mg .L⁻¹, la toxicité est de 100% pour la même durée d'exposition

L'examen écotoxicologique du colorant HC orange sur les Daphnies et poissons révèle que pour une durée d'exposition de 48 heures, la CE50 est respectivement de 1.54 et 5.37 mg.L⁻¹. Selon Favila et coll., [41] le test Daphnie permet une bonne évaluation de la toxicité des colorants azoïques et de diverses substances chimiques organiques et minérales.

- [1] **V.K. Gupta, Suhas.** « Application of low-cost adsorbents for dye removal ». Review. Journal of Environmental Management. Vol 90, 2009, P 2313–2342.
- [2] **H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati.** « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». Revue des sciences de l'eau. Vol 24(3), 2011, P 209-238.
- [3] **E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros.** Removal of synthetic dyes from wastewaters: Review. Environ. Int. 30, 2004, P 953–971.
- [4] **H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.A.S., U.C. Banerjee.** « Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry ». Review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35, 2005, P 219–238.
- [5] **M.J. Ahmed, S.K. Dhedan.** « Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons ». Flui. Phas. Equil. 317, 2012, P 9-14
- [6] **ECKENFELDER.** WW – Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation, LAVOISIERR Paris, Edition 1982
- [7] **Robert THOMAZEAU-** Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique, Tec et Doc Paris Edition LAVOISIER 1981
- [8] **Dégréement/Mémento** technique de l'eau, Paris 1978
- [9] **F.BERNE, J.CORDONNIER,** Industrial water treatment, Edition Technip Paris 1995
- [10] **Springer Verlay** _ Technologie des eaux résiduaires, Paris 1990
- [11] **MG. Miquel,** Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, 2001
- [12] **Gérard Gros Claude,** L'eau usage et polluants, Coord tome II INRA 1999
- [13] **Colas R.** La pollution des eaux, coll. « Que dais je ? » P U F, Paris 4^{eme} édition, 1977

- [14] **S. Baumont, J. Camard, A. Lefranc, A. Franconi**, Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France, Rapport ORS, 220p, 2004.
- [15] **H. Chalal**, Pollution par les effluents liquides et les déchets, Plan d'action national pour l'environnement, Rapport phase I (Bilan et analyse), juillet, 1997.
- [16] **E.Carnevale, A.Frei, D.Garcia, G.Coppel**, Impact des activités et des intrant agricoles sur les eaux, la qualité de l'eau, vol.22, (2006), p.3-6, mémoire magister benhamouda
- [17] **Deborah CHAPMAN** 'Water quality assessments' EetFN SPON second édition. 1996 (UNESCO/WHO/UNEP)
- [18] **R. Perrin, R. Scharef, J. P.**, Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [19] **A. Welham**, «The theory of dyeing (and the secret of life) ». J. Soc. Dyers Colour, Vol 116, 2000, P140-143
- [20] **M. Flandrin- Bletty**. Technologie et Chimie des Textiles. Edition Cépaduès, 1976.
- [21] **M.N Crepy**. « Dermatoses professionnelles aux colorants ». DMT. Fiche d'allergologie- dermatologie professionnelle, INRS, 4^e trimestre, 2004.
- [22] **C. Bauer, P. Jacques, A. J Kalt**. « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ ». Photobiol. A: chem, Vol 140, 2001, P 87-92
- [23] **U. Pagga, D. Brown**. « The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests ». Chemosphere. Vol 15(4), 1986, P 479-491
- [24] **H. Zollinger**, « Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments ». VCH, 1987.
- [25] **EPA**, « Integrated Risk Information System, Azo benzene ». CASRN vol 103, 6, P 03-33.6
- [26] **M. Hedyatullah**, « Les colorants synthétiques ». 4^eme trimestre, 1^{ère} édition, 1976.
- [27] **N. Rosenberg, X. Rousselin**. « Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs ». Document pour le médecin de travail. Vol 34, 1988, P 111-114.
- [28] **F.P. Vandeseer**, « Anaerobic azo dye reduction ». Thèse de Doctorat. Université Wageningen, Pays-Bas, 2002

- [29] **R. Perrin, R. Scharef, J. P.** Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, 1995.
- [30] **A. Rais, K. Rajeev.** « Adsorptive removal of Congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon ». Applied Surface Science. Vol 257, 2010, P 1628–1633
- [31] **F. Meink, H .Stoof, H. Kohschuter.** « Les eaux résiduaires industrielles », Masson 2ème édition, 1977, p14-15.
- [32] **N. Nait-Merzoug.** « Application des tiges de dattes dans l’adsorption de polluants organiques ». Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2014, P 14.
- [33] **S. Bouffai.** « Dégradation des colorants textiles par procédés d’oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat. Université paris- Est, 2010, P, 75-101.
- [34] **Singh D.K., Srisvatava B.,** 2001, Carbon, **Indian J, Chem, Technol** 8, 133-139;
- [35] **FUY; Viraraghavan T,**2001 .Bioresource Technology 79,pp .251-262.
- [36] **EPA,** Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998.
- [37] **Shivaji S., Ranyana S., Roy D.,** 2004, Aquatic toxicology 66, 319-329.
- [38] **Delia, T., Isik, M.,** 2005. Procees Biochem., 40, 2235-2244
- [39] **Wang C., Yediler A., Lienet D., Wang Z., Kettrup A.,** 2002, Chemosphere 46, 339-344.*vibrio fischeri*
- [40] **Aagao Umbuzeiro G., Freeman H.S., Warren S.H, Oliveira D., Terao Y., Watanabe T., Claxton L.,** 2005, Chemosphere 60, 55-64.
- [41] **Favila M., Macchia I., Gallo A., Altomare C.,** 2006, Food and chemical Toxicol 44, 1922-1931.

CHAPITRE II

L'ADSORPTION ET LES DIFFERENTS PROCEDES DE TRAITEMENT

II.1. Introduction

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, plusieurs niveaux de traitements sont définis : les prétraitements, le traitement primaire et le traitement secondaire [1]. Dans certains cas, des traitements tertiaires sont nécessaires, notamment lorsque l'eau épurée doit être rejetée en milieu particulièrement sensible. Une station d'épuration comporte généralement une phase de prétraitement, pendant laquelle les éléments les plus grossiers sont éliminés par dégrillage (pour les solides de grandes tailles), puis par flottaison/décantation (pour les sables et les graisses) [2]. Vient ensuite un traitement dit primaire, une décantation plus longue, pour éliminer une partie des MES. Des traitements physico-chimiques et/ou biologiques sont ensuite appliqués afin d'éliminer la matière organique [3]. Ils sont généralement suivis d'une phase de clarification qui est encore une décantation. Enfin, un traitement des nitrates et des phosphates est exigé en fonction de la sensibilité du milieu récepteur. Il existe également des traitements dits extensifs, comme le lagunage, qui combinent des traitements biologiques, physiques et naturels.

II.2. Le langage de l'eau

Pour traiter l'eau, il faut connaître le langage de l'eau et donc de pouvoir la caractériser le plus précisément possible [4]. Dans le vocabulaire du traiteur d'eau, certains termes s'écartent sensiblement des termes scientifiques utilisés par ailleurs. Les paramètres répertoriés ci-dessous sont les plus courants.

II.2.1. Turbidité

En relation avec la mesure des matières en suspension, elle donne une première indication sur la teneur en matières colloïdales d'origine minérale ou organique [4]. Elle est appréciée, soit par rapport à des solutions témoins opalescentes (formazine, mastic...etc.), soit par la mesure de la limite de visibilité d'un objet défini (fil de platine, disque de Secchi).

II.2.2. Matières en suspension (MES)

Le paramètre englobe tous éléments en suspension dans l'eau dont la taille permet leur rétention sur un filtre de porosité donnée [4].

II.2.3. Couleur

La couleur vraie après filtration est due, le plus souvent, à la présence de matières organiques dissoutes ou colloïdales. Il n'y a pas de relations entre la couleur et la concentration en matières organiques. Elle est mesurée par comparaison à une solution de référence (Platine-Cobalt) .

II.2.4. titre alcalimétrique (TA) et titre alcalimétrique complet (TAC)

Les valeurs relatives du TA et du TAC permettent de connaître les teneurs en hydroxydes, carbonates ou hydrogencarbonates alcalins ou alcalinoterreux contenus dans l'eau [4].

Le TA permet donc de déterminer, en bloc, la teneur en hydroxydes et seulement la moitié de celle en carbonate.

Le TAC assure donc la détermination de la teneur en hydrogencarbonates. Dans certaines eaux très polluées (résiduaires), le TAC recouvre aussi de acides organiques (Acétique...).

II.2.5. Salinité

La salinité totale d'une eau correspond au total des cations et des anions présents exprimés en mg^{-1} .

II.2.6. Demande biochimique en oxygène (DBO)

C'est la quantité d'oxygène consommée à 20 °C et à l'obscurité pendant un temps donné pour assurer par voie biologique l'oxydation des matières organiques présentes dans l'eau [4]. On utilise conventionnellement la DBO₅. C'est -a- dire la quantité d'oxygène consommé après 5 jours d'incubation. La DBO₅ n'est représentative normalement que de la pollution organique carbonée biodégradable.

II.2.7. La demande Chimique en Oxygène (DCO)

La DCO correspond à la consommation globale à chaud de l'oxygène du dichromate de potassium et est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables.

II.2.8. Azote global (NGL)

Le terme couvre l'ensemble des formes azotées présent dans une eau, c'est - à- dire azote organique azote ammoniacal, nitrite et nitrate. Il correspond donc à l'addition au terme NTK des formes oxydées de l'azote [4].

II.2. 9. Azote Kjeldahl (NTK)

Le NTK regroupe l'azote présent sous forme organique et celui sous forme ammoniacale. Il est souvent appelé, à tort azote total [4].

II.3. Procédés de traitement des eaux

II.3.1. Le prétraitement

Est un traitement préliminaire comportant un certain nombre d'opérations à caractère mécanique (procédés physiques) [5,6]. Le but est d'extraire de l'eau les gros déchets en suspension ou en flottation (sables, huiles) qui pourraient gêner les traitements subséquents. L'élimination préalable de ces matières permet d'éviter des effets nocifs secondaires (odeurs, colmatage...). Parmi ces méthodes de séparation primaires, les plus courantes sont

Le dégrillage, qui a pour fonction la suppression des déchets les plus grossiers par passage à travers une grille.

Le dessablage, qui permet le dépôt du sable et des graviers susceptibles d'endommager les machines de pompage.

Le déshuilage, qui favorise, par injection d'air, la flottation des graisses et des hydrocarbures qui sont séparés par raclage de surface.

II.3.2. Le traitement primaire

Permet d'éliminer de l'eau plus de la moitié des matières en suspension sous forme de boues dites « boues primaires », recueillies ensuite par pompage de fond. Il fait appel à différents procédés physiques :

La flottation, visant à séparer les phases solides des phases liquides par la poussée d'Archimède. En flottation naturelle, les floccs de faible densité remontent librement à la surface. La flottation assistée s'obtient par injection d'air.

La décantation, permet aux matières en suspension de se déposer, sous forme de boues, en utilisant la force de gravité pour séparer les particules de densité supérieure à celle du liquide.

La filtration, est le passage du mélange liquide-solide à travers un milieu poreux (filtre) qui retient les solides et laisse passer les liquides [5, 6].

II.3.3. Le traitement secondaire

A pour objectif principal l'élimination des matières en suspension et des composants solubles dans l'eau (matières organiques, substances minérales...) [5, 6]. Il fait habituellement appel aux procédés biotechnologiques, car les matières présentes dans les eaux usées sont généralement d'origine organique. Au terme du traitement secondaire, l'eau, débarrassée des éléments qui la polluaient est épurée à 90%. Les matières polluantes agglomérées à la suite de ce traitement sont recueillies par d- Les traitements physico-chimiques, qui consistent à transformer chimiquement, à l'aide de réactifs, les éléments polluants non touchés par les traitements biologiques (matières non biodégradables).

Les traitements biologiques, qui sont appliqués aux matières organiques en utilisant des cultures de microorganismes (notamment bactéries) reproduisent le processus de l'autoépuration naturelle dans des bassins adaptées à ce propos (les bioréacteurs). Plus récemment, le traitement biologique de l'azote a été intégré à cette étape, et de la même manière, le traitement des phosphates commence aussi à y être intégré. Les impuretés sont alors digérées par des êtres vivants microscopiques et transformées en boues. La culture des bactéries se fait soit en milieu aéré (aérobie), soit en absence d'oxygène (anoxie). On distingue aussi les cultures fixées (lits bactériens, disques biologiques), et les cultures libres (lagunage aéré, boues activées).

II.3.4. le traitement tertiaire

Est un traitement complémentaire qui a un rôle d'affinage, dans le but soit d'une réutilisation des eaux épurées à des fins agricoles ou industrielles (ex. refroidissement des turbines), soit de la protection du milieu récepteur pour des usages spécifiques (rejet dans les milieux aquatiques en zone plus ou moins sensible), soit encore de la protection des prises d'eau situées en aval.

II.3.5. Le traitement des boues

A pour but le traitement et le conditionnement des boues résiduelles extraites du décanteur, en permettant de réduire leur volume en éliminant l'eau (épaississement, déshydratation) et les cas échéant de les stabiliser (digestion, compostage).

II.3.6. L'adsorption

L'adsorption d'un colorant basique (RBNR rouge neutre) sur la sciure de bois a été étudiée. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes de l'adsorption étaient utilisés pour identifier les mécanismes de rétention [5, 6]. Pour l'étude cinétique, parfaitement des expériences en lots agités ont été réalisées après ajustement des paramètres influençant le système, comme le pH, le dosage de l'adsorbant et la colorante initiale concentration. Les résultats expérimentaux ont été modélisés selon les cinétiques équations représentant des réactions de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, comme ainsi que des équations pour la diffusion externe et intra-particulaire. Le produit chimique réaction de surface a été ajusté à une équation de pseudo-second ordre, avec des coefficients de régression. La diffusion intra-particulaire est l'étape limitant la vitesse dans le processus d'adsorption au-delà de 60 min de temps de contact.

L'adsorption la thermodynamique et les isothermes sont compatibles avec une exotherme spontanée réaction de chimisorption, conduisant à une monocouche organisée des colorantes molécules sur la surface du sorbant décantation sous forme de boues. On utilise typiquement.

II.3.6.1. Généralités sur l'adsorption

Le procédé de séparation par adsorption est largement utilisé pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces.

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides [7]. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique Figure II.1.

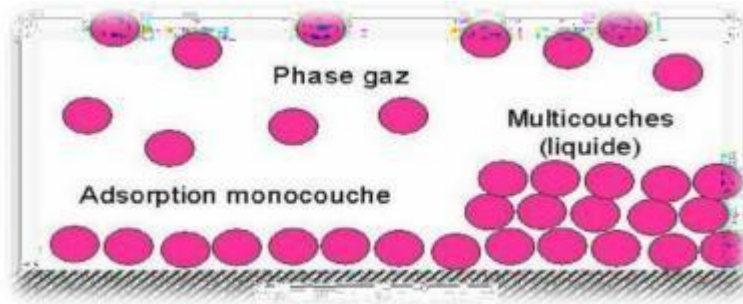


Figure II.1: Phénomène d'adsorption [8].

II.3.6.2. l'adsorption et chimie des surfaces

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide [9].

Dans le cas où il y a pénétration dans la masse on parle d'absorption ou d'insertion. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre le support est nommé substrat ou adsorbant. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption et représente la libération dans la phase liquide des molécules préalablement adsorbées.

II.3.6.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour favoriser le processus d'adsorption. La capacité d'adsorption d'une molécule à éliminer est proportionnelle à la surface spécifique de l'adsorbant. De plus, il faut que le diamètre des pores soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement et atteindre le site d'adsorption.

L'adsorption est fortement influencée par la structure du composé à piéger: surface, volume, groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...

Un mélange de composés à traiter va impliquer une compétition d'adsorption (Sélectivité) entre les différents constituants et réduire les capacités unitaires d'adsorption (Adsorption d'un composé pur).

II.3.6.4. Type d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. Physisorption.

A. Physisorption

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide. Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé. Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [10, 11], Figure II.2.

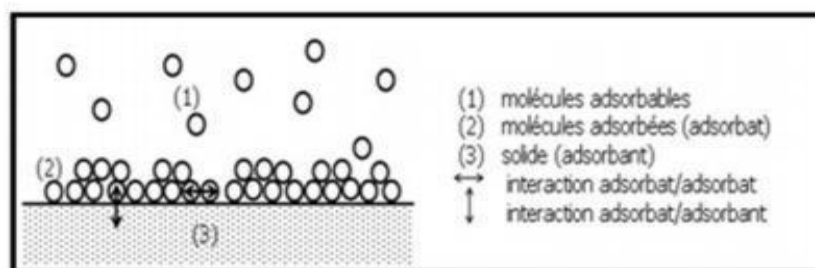


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [12].

B. Chimisorption

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La Chimisorption se caractérise par:

Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.

Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.

Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique. La non-réversibilité.

Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats Figure II.3.

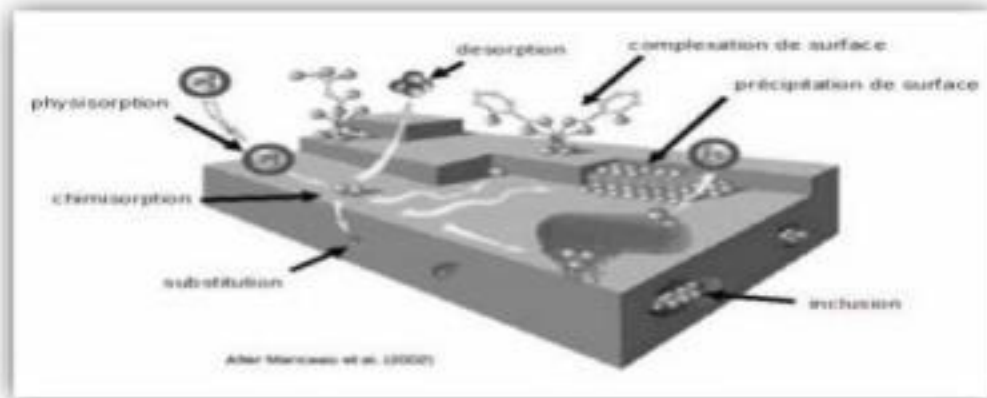


Figure II.3 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [13].

II.3.6.5. Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

Liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;

Liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués [14].

II.3.6.5.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

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

II.3.6.5.2. Adsorption par liaison hydrogène

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

II.3.6.5. 3. Adsorption par les forces de Van der Waals

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

II.3.6.5.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires [15].

Deux approches peuvent être distinguées :

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH.

Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition [16, 17].

Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau.

II.3.6.6. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

II.3.6.6.1. La température

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption.

Son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant [18]. L'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique

II.3.6.6.2. Porosité

Il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption [19].

II.3.6.6.3. Nature de l'adsorbat

L'adsorption est influencée par la structure chimique des corps dissous [20]: moins la substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ; les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone par ce que les composés aromatiques sont moins solubles que les composés aliphatiques.

II.3.6.6.4. Nature de l'adsorbant

Les adsorbants agissent d'abord par leur surface externe, la diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lent dans les pores de type différents [21]. Les adsorbants utilisés se présentant sous forme poreuse, granulée ou en poudre.

II.3.6.6.5. La surface spécifique

Les matériaux solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Aussi certaines argiles comme les bentonites (montmorillonites par exemple) ont une surface accessible à la plupart des molécules, variant de 40 à 800m²/g. leur capacité d'adsorption est très variable mais constitue dans le paramètre essentiel de la régulation des échanges et de la mobilité des éléments dans le milieu naturelle (22).

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200 m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité.

II.3.6.6.6. Le PH

Le PH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...) [23]. Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents PH.

II.3.6.6.7. Masse de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution

est importante. Du fait du cout élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

II.3.6.6.8. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption. Ils n'ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités [23].

II.3.6.7. Différents types d'isothermes d'adsorption

II.3.6.7.1. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [24]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante.

$$Q = \frac{C_0 - C_t \cdot V}{m} \quad \text{II.1}$$

Q : Capacité d'adsorption du support ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption. V : Volume de la solution (litre).

m: Masse du support (g).

II.3.6.7.2. Concept d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) [24, 25]. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique.

Elles permettent essentiellement

De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,

D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,

De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption [24]. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

II.3.6.7.2.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [26].

L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie; L'adsorption se produit en monocouche;

Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;

La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption); le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [27].

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{II.2}$$

Q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$);

a : Capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

b : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant-adsorbat.

$a \cdot b = K_L$: constante d'équilibre de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$);

La linéarisation de l'équation (Figure II.6) conduit à l'équation suivante [28].

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{a \cdot b C_e} + \frac{1}{a} \quad \text{II.3}$$

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (Figure II.4). Les valeurs des constantes **a** et **b** peuvent être calculés par la méthode des moindres carrés ou graphiquement comme le montre la courbe (B) de cette figure.

La valeur de **a** peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par, $Q_e f(C_e)$, qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

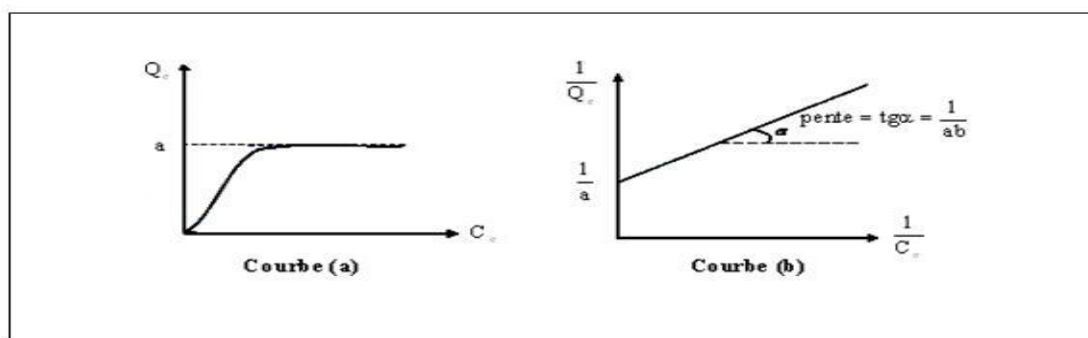


Figure II.4 : Isotherme d'adsorption : modèle de Langmuir a) Courbe expérimentale, b) Modélisation [28].

II.3.6.7.2.2. Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide (figure II.8). Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [29, 30, 31, 24].

$$Q_e = K_f \quad \text{II.4}$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1} \cdot \text{mg}$) respectivement

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression II.4 pour donner :

$$\ln Q_e = \ln K_f + n \ln C_e \quad \text{II.5}$$

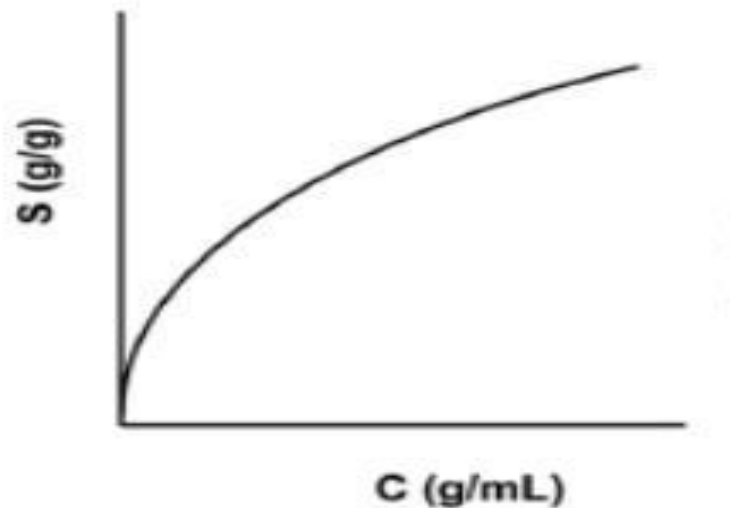


Figure II.5 : Isotherme d'adsorption : modèle de Freundlich [33].

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant [32].

L'isotherme du type (II) et (III) représente la formation de multicouches pour les valeurs fortes et faibles de (C_e/C_0) respectivement (Figures II.4).

Les isothermes du type IV et V correspondent à la formation de multicouches également, pour les mêmes conditions du rapport C_e/C_0 mais en tenant compte de la porosité (Figures II.5).

- [1] **BEDIA S M.**, « Étude technico-économique de l'extension de la station d'épuration de la ville de Hassi R'mel par rapport à la conception d'une nouvelle station en tenant compte du taux démographique de la zone », Mémoire de Master en Hydraulique, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen, 2012.
- [2] **GAÏD A.**, « Traitement des eaux usées urbaines », doc. C 5220, Omnium de Traitement et de Valorisation (OTV), France, 1993.
- [3] **www.fndae.fr**, consulté le 15-04-2014. Fonds national pour le développement des adductions des eaux.
- [4] Degremont, Mémento technique de l'eau, 9^{ème} éditions, Rueil-Malmaison, 1989.
- [5] Technique de l'ingénieur, Analyse de cycle de vie-Epuration des eaux usées.
- [6] **Desjardins R.**, (1997) ; le traitement des eaux. 2ème édition. Ed. 2cole polytechnique de Montréal, canada, 303p.
- [7] <https://www.erudit.org/en/journals/rseau/1900-v1-n1-rseau5003765/1006107ar.pdf>
- [8] **C. Chitour.**, Physico-chimie des surfaces, Volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide-solide, Édition O, P, U, Alger, 1992
- [9] **BOULKRAH H.**, (2008). L'étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, p, 50.
- [10] **Fripiat .J.Chaussidon J. Et jelli A** .chimie physique des phénomènes de surface application aux oxydes et aux silicates 1^{ère} édition ; Masson et cie, paris ,1971
- [11] **E. Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD, p 364-366, Avril 2005.
- [12] **G, Halsey**, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis, p 259-269, 1952.
- [13] **ZEMOURI. K etZOUAGH. D**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco, Mémoire master, Université AbderrahmaneMIRA de Bejaia. (2019).
- [14] [**Montacer, 1999**] : **Montacer H.** Contribution à l'étude du devenir de la Therbuthylazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. (1999).
- [15] **Senesi N., J.** The science of the total environment, 123-124, 63-76, (1992).

- [16] **Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J.** *Environmental science and technology*, **11**, 475 – 478, (1979).
- [17] **Karickhoff et coll., 1979 Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., J. Water Research**, **13**, 241-248, (1979).
- [18] **Brevet APG-RCC : PCT/ FR99/00748** du 31 mars 1999.
- [19] **Bouziane N.** élimination du 2-mecraptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, université Constantine. Algérie (2007).
- [20] **Emna Errais.** « Réactivité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques », thèse de doctorat, université de Strasbourg 2011.
- [21] **Choufa.N** « Epuraton des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux », mémoire de magister, université Mohammed chérif Messaadia- soukahras, 2013.
- [22] **reddad et al, 2002. Reddad z, gerente c, andres y, le cloirec p, 2002.** Environ. Sci.technol, vol 36, p2067-2073.
- [23] **Lourghi L,** adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, mémoire de magister, 2014.
- [24] **Bellir K.,** Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère, (2002).
- [25] **Slejko E. L. and Dekker M.,** Adsorption Technology ; A step by step approach to process avaluation and application (Chap 2, P 37) *Ed M. Dekker*, New York (1985).
- [26] **Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. Water. Research., 25, 499-528,** (1991).
- [27] **Dipa G., Krishna G. B., J. Applied Clay Science, 20, 295-300,** (2002)
- [28] **Demirbas A., Sari A., Isilda O., J. hazardous Materials B, 135, 226-231,** (2006).
- [29] **Monarrez I. M.,** Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés ET boisés rôle des matières organiques. Thèse d'octorat, institue agronomique Paris -

Grignon (2004). Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J.Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002)

[31] Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., *J. African journal of science and technology*, 2, 1-7, (2001).

[32] Destriau M., Dorthe G., Ben-Aim R. Cinétique et dynamique chimique. *Editions techni Paris*, (1981

[33] https://www.researchgate.net/figure/A-isotherme-lineaire-B-isotherme-de-Freundlich-C-isotherme-de-Langmuir_fig4_337780698.

CHAPITRE III

LE CHARBON ACTIF ET LES DIFFERENTS ADSORBANTS

III.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et jusqu'à ou plus de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [1].

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, [2] et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière.

III.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules [2]. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Ce qui va alors augmenter le pouvoir de rétention de l'adsorbant, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [2].

III.3. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques [3] :

porosité interne ;

fraction de vide externe \square correspondant à un garnissage en vrac ;

masse volumique apparente de la couche en vrac ;

masse volumique de la particule ;

masse volumique vraie ;

surface spécifique des pores;

rayon moyen des pores ;

Capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais. Le tableau suivant résume les propriétés de quelques adsorbants

Tableau III.1. Propriétés physiques de quelques adsorbants [3].

Nature	Porosité		Masse volumique(g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
	Interne (%)	Degree de vide externe (%)		
Alumine active	30-40	40-50	0.72-0.88	200-300
Tamis moléculaire	45-55	35	0.65-0.70	600-700
Charbons actives'	55-75	35-40	0.16-0.48	600-1400
Silicagel	70	40	0.40	320

III.4. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption [4]. Plus la solubilité n'est grande. L'adsorption sera plus faible ont comparé l'adsorption de l'acide 4-hydrox benzoïque (solubilité = 5g.l⁻¹ à 25°C), de l'acide syringique (1 mg.L⁻¹). Ils ont constaté que les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités.

III.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou l'adsorbant polaire [4]. IL faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine.

III.6. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectuent rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles [4]. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

III.7. Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée [4], donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande.

III.8. Les différents Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'où l'intérêt de connaissance des propriétés physiques des matériaux adsorbants [4] tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

III.8.1. Zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux [4].

III.8.2. Les gels de silices

Le gel de silice est un polymère d'acide silicique préparé à partir des silicates de sodium l'intérieur de chaque grain de silice est composé d'atome de silicium reliés entre eux par des atomes d'oxygène [5], en surface, il reste, des groupements Si OH qui est responsables de la très forte polarité du gel de silice.

La présence de groupements hydroxyles confère une polarité à la surface ce qui fait que les molécules polaires telles que l'eau, les alcools, les phénols et les amines sont adsorbé préférentiellement par rapport aux molécules non polaires.

Les grains de gel de silice sont poreux et la taille des pores dépend fortement de la méthode de préparation utilisée. La structure du gel silice possède une surface spécifique d'environ 300 à 800 m^2/g . Sa surface interne se répartit en un nombre infini des pores microscopique qui lui permettent d'adsorber jusqu'à 36% de son poids sans modification structurelle.

III.8.3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par la thermolyse flash du tri hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit a un produit de composition approximative de $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau [5]. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles.

III.8.4. Argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants [4].

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

Une argile purifiée, est utilisée pour le traitement de purification des eaux souterraines susceptibles d'être polluées par des métaux lourds (Zinc, Plomb, Nickel). L'argile est caractérisée par plusieurs méthodes physico-chimiques, telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermique et l'analyse chimique.

III.8.5. Charbons actifs

III .8.5.1. Généralités

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées [6]. puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique voir Tableau III.2.

Tableau III.2 : Principales caractéristiques du charbon activé [6].

Caractéristique	Description
Diameter Effective	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le Charbon active est. efficace.
Number de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.

Outre ces propriétés adsorbants, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules

III .8.5.2. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [7] :

Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertes de Ain-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les

composés toxiques non biodégradables.

La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore.

Ainsi, on effectue la décoloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

En faible coût dynamique.

Une mise en œuvre simple.

Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

III.8.5.3. Préparation du charbon actif

III.8.5.3.1. Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe... La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café [8] (Boonamnuyvitaya et coll., 2004) ou de la pyrolyse de boues activées (Rio et coll., 2005). L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [9] (Colin-Cruz et coll., 2003).

III.8.5.3.2. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées [8]. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

III.8.5.3.3. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz.

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs [8]. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

Exemple : Schema-synoptique-des-differentes-voies-dactivation-de-la-coque-de-coco-au-charbon

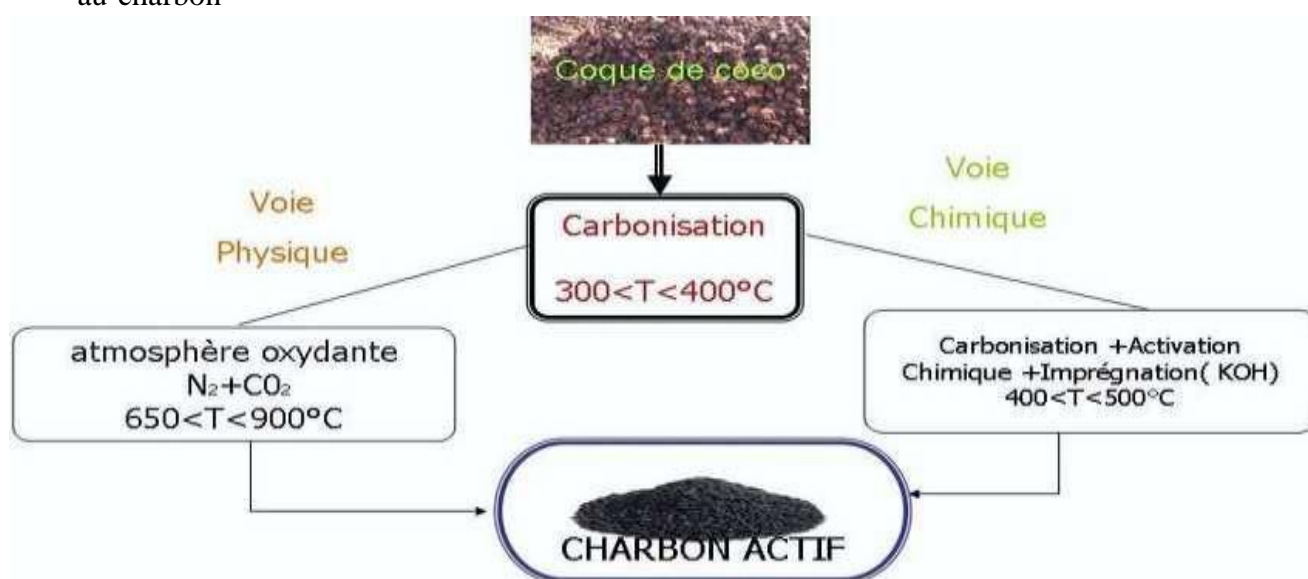


Figure III.1 : Schemasynoptique-des-differentes-voies-dactivation-de-la-coque-de-coco-charbon [8].

III.8.5.4. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre [10], soit en grains, soit sous forme de fibres.

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau.

Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004).

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques recouvrements par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [11] (Fennimore, 1978) ou mise en œuvre sous forme de tissus [12].



Figure III.2 : Les différentes formes de charbon actif [12].

III.8.5.5. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure A.9). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [8] Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [10] .



Figure III .3 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif [10]

III.8.5.6. Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [12] Dubinin, 1955 ; [13] Atkins, 1978 ; Il s'agit des :

A. Macrospores

Ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

B. Mésopores

ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m² g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces Mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

C. Micropores

Ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

Exemple :

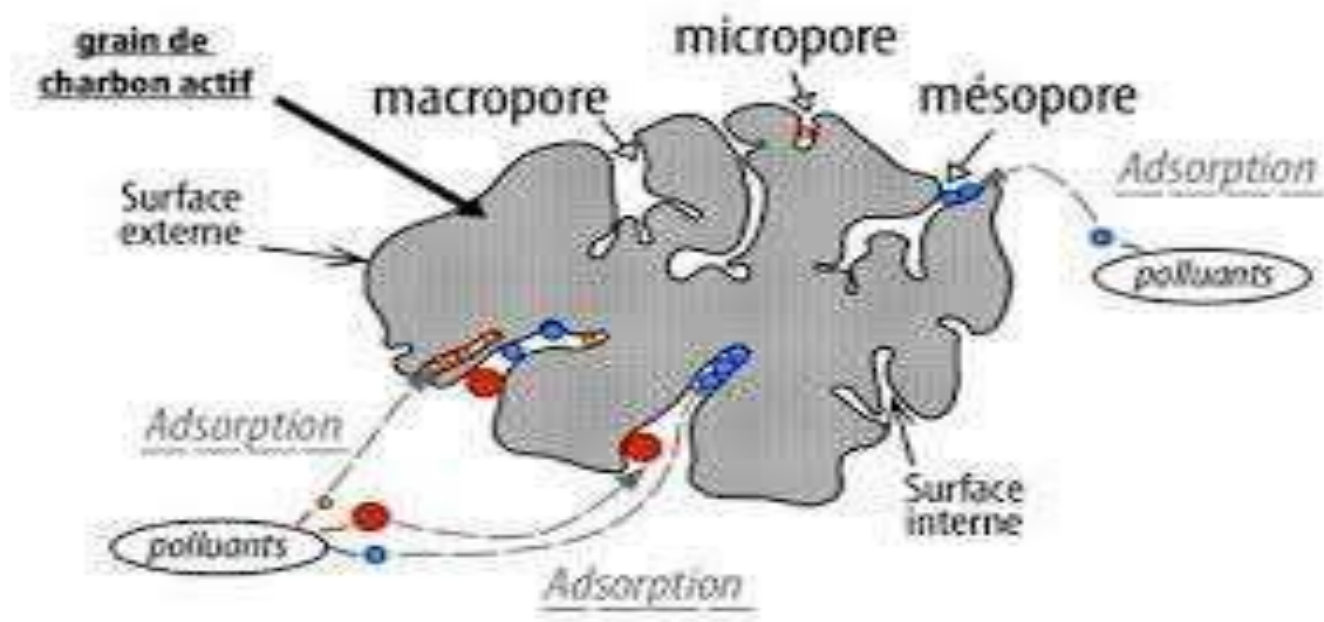


Figure III.4 :schéma représente la texture de grain de charbon actif [12]

III.8.5.7. Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. [14] Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type L), soit les propriétés basiques (type H) [15]. Les techniques spectrales (IR), paléographiques et titra métriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones.

III.8.5.8. Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. [14] Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, [15] ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants.

- [1] **S. MOREAU**, (2003) " L'adsorption et l'environnement ". ENS.
- [2] **A. NEFZAOU**, (1987) " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " OLIVAE IV Tunisie
- [3] **N.Gherbi** (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.
- [4] **H. Bouktah**, «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [5] **Breck ET donald** (1974).Zeolite moleculare sieves: structure, chemisty and use john wiley & sons; New York
- [6] **Memento technique**, 1989] : Memento technique de l'eau. 9^{ème} Edition (1989).
- [7] **Boonamnuayvitaya, V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon W.** (2004). The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, J. Chem. Eng. Japan, 37 (12), 1504-1512.
- [8] **Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jiménez Maleon , M.C.M.**, Cheick Fall (2003). Activated Carbon from Sewage Suldges, 4th European Congress of Chemical Engineering *ECCE 4* ; GRANADA (Spain) ; 21-25 Septembre
- [9] **Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Lopez-Ramon, M.V., Carrasco-Marin, F.** (1995). Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, 33, 845–851
- [10] **Fennimore, J., Ruder, G., Simmonite, D.** (1978), *U.S. Patent*, 4, 076, 892, Frb. 28.
- [11] **Suzuki, M.** (1991). *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier Science Publishing Company
- [12] **Dubin M. M.**, *Uspekhi Khim.*, **24**, 3, (1955).
- [13] **Atkins P.W.**, adsorption at surfaces, in *Physical chemistry* Edited by Oxford University press, Oxford (1978).

[14] **Cookson J. T.**, Adsorption Mechanismes: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in *carbon adsorption Handbook* . Edited by *Chrimisinoff P. N.* and *Ellerbush F*; Ann Arbor science, USA, (1978).

[15] **De Laat J.**, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle, (1988).

CHAPITRE IV

PARTIE EXPERIMENTALE

IV.1. Introduction

Les problèmes de pollution, sont de nos jours répercutés sur toute la planète. Ce phénomène est unanimement reconnu par tous les chercheurs dans le domaine de l'environnement. Afin de préserver notre environnement, les chercheurs et les dirigeants de ce monde se penchent sur le problème, pour trouver des solutions à ce fléau, en réduisant les sources de rejets des gaz ou des effluents aqueux [1].

L'eau, qu'elle soit superficielle ou souterraine se trouve aujourd'hui souillée par diverses matières souvent nocives, et peut altérer gravement la santé de l'homme et entraîner la dégradation de la flore et la faune.

La lutte contre la pollution de l'eau n'est pas une tâche facile car la plupart de contaminants ne sont pas visibles à l'œil nu et peuvent s'infiltrer très profondément dans le sol et y séjourner indéfiniment jusqu'à dégradation ou dissolution totale.

Plusieurs techniques de traitement de ces nuisances chimiques sont développées, parmi lesquelles l'adsorption sur charbon actif. Cette méthode qui s'est avérée efficace est par ailleurs largement utilisée dans le domaine des traitements des eaux de rejets aussi bien dans les industries agroalimentaires que pharmaceutiques.

Les charbons actifs peuvent être préparés à partir de certains sous-produits agricoles dont les coques de noix de coco, les noyaux de pêches, les grignons d'olives, les noyaux de dates, les écorces d'agrumes (orange, pamplemousse) et le marc de café et ils sont largement utilisés en raison des grandes surfaces spécifiques qu'ils présentent [2, 6].

L'élaboration de tels matériaux s'inscrivent dans le cadre de la recherche de supports adsorbants à efficacité comparable à celle du charbon actif commercial; mais à coût moindre d'une part et de la valorisation de déchets agricoles, produits en très grandes abondances.

IV .2. Le support solide

Cette partie porte sur la transformation d'un déchet lignocellulosiques : le marc de café, avec des techniques de préparation simplifiées, une carbonisation suivie d'une activation chimique, sous différentes conditions afin d'optimiser la capacité d'adsorption du matériau final.

IV.3.Préparation du charbon actif

Le marc de café est lavé plusieurs fois à l'eau chaude jusqu'à obtention d'une eau de lavage limpide, bien essoré puis étalé sur une surface propre afin de sécher à l'air libre. La matière première parfaitement séchée est finement broyées puis réduites en charbons en subissant les transformations physiques et chimiques indiquées sur le schéma suivant :

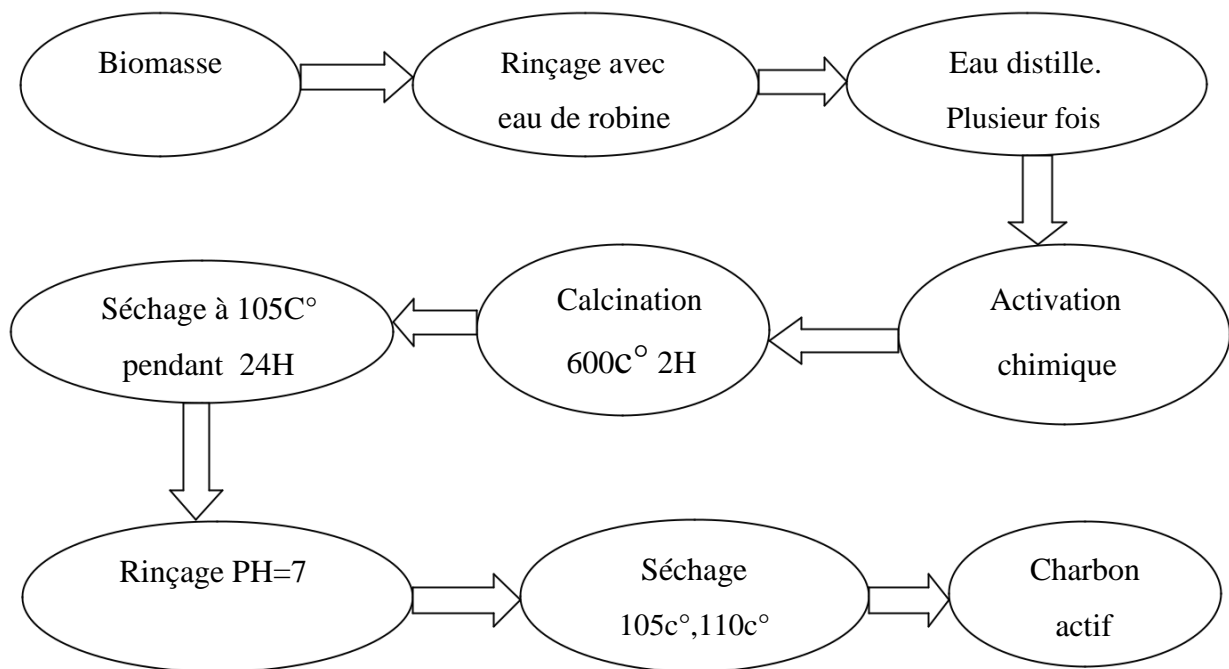


Figure IV.1 : Schéma représente les étapes de préparation du charbon actif

La matière carbonisée est lavée avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 % pour éliminer les résidus organiques formés pendant le processus de carbonisation [7], puis rincée à l'eau distillée plusieurs fois, tout en vérifiant régulièrement le pH jusqu'à régularisation des eaux de rinçage.

Après l'étape de carbonisation, le matériau n'est que faiblement poreux. Pour développer sa structure poreuse et rendre sa surface plus réactive [6], on lui fait subir une opération très importante qui est l'activation chimique aux moyens d'agents appropriés à 50% d'acide sulfurique. Le mélange charbon actif / agent activant est introduit dans un bécher à température ambiante, sous agitation magnétique, pendant 24 heures.

La pâte obtenue est introduite dans une étuve à 120°C pendant 24 h. Le solide imprégné est séparé de la solution par filtration, puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée, à chaud, pour

éliminer les sulfates résiduels jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement (le filtrat) à une valeur neutre. En dernier lieu, le matériau est séché à l'étuve à une température de 110°C pendant 24 heures. Les charbons actifs ainsi obtenus sont de granulométrie contrôlée comprise entre 150 et 250 μm .

Les conditions opératoires de l'étape de carbonisation marc de café (MC) optimisées sont :

Température de carbonisation (**750°C**)

Temps de carbonisation (**2h**)

IV.4.Caractérisation physico-chimique de charbon

actif IV.4.1.Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, La charge nette de la surface des adsorbants est nulle [13]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de NaCl 0,05 M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV. 2.

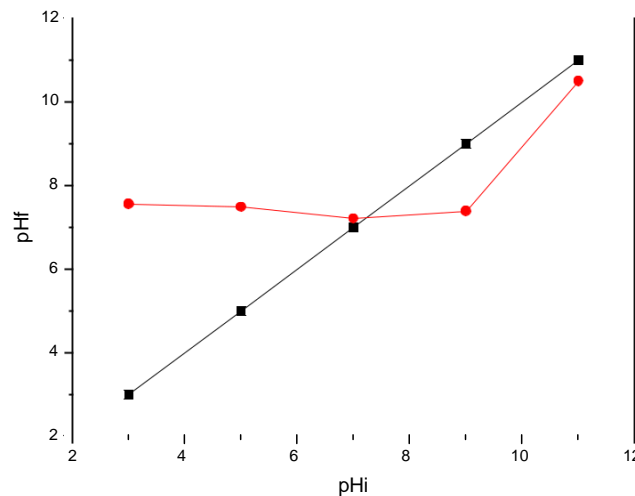


Figure IV.2 : Courbe représente les valeurs de pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{pzc} et il dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le pH_{pzc} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels [3].

Les valeurs de pH_{pzc} de CAC est égales à 7,2 donc le charbon préparé dans cette étude a un caractère neutre. Les résultats sont similaires à ceux rapportés en bibliographie.

Si le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ de la solution, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement. Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant).

IV.5. Analyse par microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure et d'évaluer la composition chimique majoritaire du charbon actif. L'analyse par MEB à été réalisée à l'aide d'un appareil de type MEB : JEOL JSM 6360

La grande profondeur de ce dernier permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés. Afin de visualiser la structure poreuse des charbons nous avons

procédé à des agrandissements. Les observations au MEB Figure IV.3 montrent une porosité très développée sur toute la surface de l'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Ce résultat est similaire à celui trouvé par DJILANI et al [11]. Par ailleurs, les figures montrent que l'activation à crée des pores de différentes tailles.

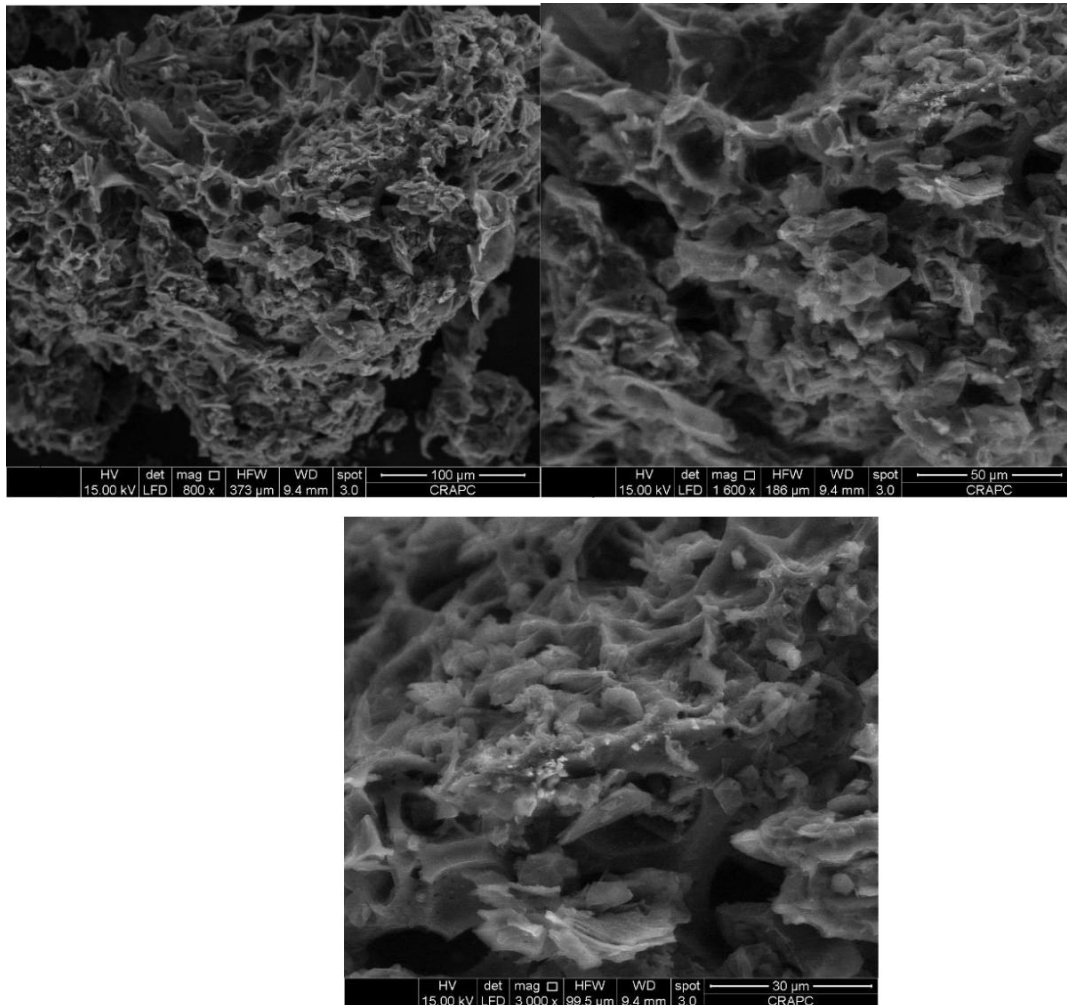


Figure IV.3 : Analyse par microscopie électronique à balayage de CAC

IV.6.Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mètre en évidence sa présence

(analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). Pour accroître les possibilités d'utilisation et dans certains cas la sensibilité, le domaine a été assez rapidement étendu à l'ultraviolet mais la construction de l'équipement s'en est trouvée être un peu plus complexe. Cette spectrométrie d'absorption est couramment appliquée en analyse minérale, et en milieu organique. Elle est relativement pauvre en informations concernant les structures des composés, par contre son exploitation pour l'analyse quantitative est intense, par application de la loi de Beer Lambert. [9] [10]

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est une technique dont l'évolution a été très importante au cours de ces dernières années en vue d'une mise en œuvre nettement plus aisée. Plus rapide et plus performante.

Elle est relativement simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et en analyse quantitative [9].

IV.6.1. Cuve à échantillon

Pour tracer le spectre d'un produit en solution, on utilise généralement une cuve de verre, en quartz ou en silice, suivant le domaine considéré, l'épaisseur usuelle est de 1 cm mais, pour des solutions diluées, des cuves de 5 cm ou 10 cm sont couramment employées.

Les formes des cuves sont nombreuses, rectangulaires ou circulaires, toujours démontables pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0.1 mm afin d'en permettre un nettoyage plus aisé.

IV.6.2. Préparation des échantillons

Le plus souvent, l'échantillon est étudié en solution dans une cuve à faces parallèles. La concentration est donc le principal paramètre et, comme les coefficients spécifiques d'absorbance molaire sont en général très grands la solution est assez diluée (concentration de 10^{-2} à 10^{-6} g /l). Le choix des solvants est vaste, en particulier en ce qui concerne les hydrocarbures saturés. L'eau distillée est le solvant le plus utilisé si l'on doit travailler à des longueurs d'ondes inférieures à 230 nm. Elle doit être dégazée pour éviter la formation des bulles qui diffuseraient le rayonnement incident et fausseraient les mesures.

Pour des utilisations moins critiques, l'eau osmose de bonne qualité convient parfaitement. Les autres solvants couramment utilisés sont l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, le cyclohexane et le n-hexane.

IV.7. Le choix de colorants

Le colorant utilisé dans cette étude est le CI ReactiveRed 141. [11]

(colorant réactif rouge Berzactiv HE-7B Bezema® CAS 61931-52-0)

La formule : $C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$

Masse Molaire = $1773,8 \text{ g mol}^{-1}$

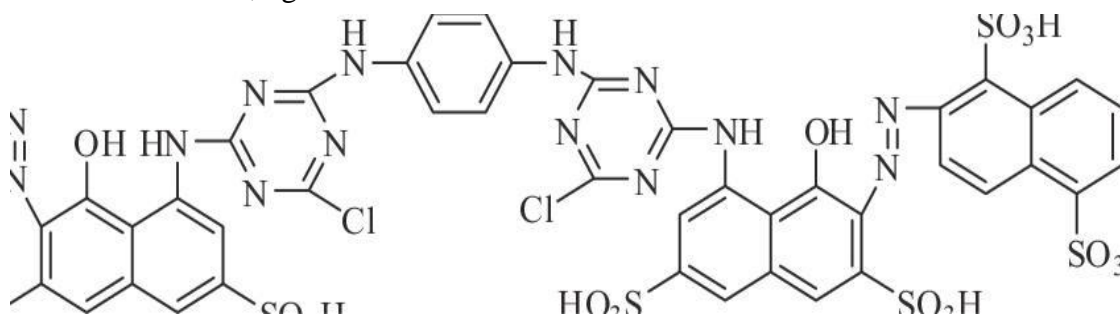


Figure IV.4 : structure du ReactiveRed 141 (colorant réactif rouge Berzactiv HE-7B)

IV.8. Méthodologie expérimentale

IV.8.1. Mode en batch

Les expériences ont été réalisées en solution aqueuse sur le charbon actif en mode batch, dans un bécher de capacité de 100 ml à l'intérieur duquel on introduit un volume de solution (100 ml) avec une quantité fixée de charbon actif. Le mélange est agité à une vitesse de 200 tours/min à une température ambiante ($T = 20^\circ\text{C}$). Après un certain temps de contact, des prélèvements d'un volume bien défini sont effectués. Les solutions prélevées sont centrifugées par centrifugation pendant 10 min. Les concentrations résiduelles des colorants (C_e) sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible SHIMADZU UV-1700 à une longueur d'onde fixée $\lambda = 544 \text{ nm}$.

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

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (1)$$

C_e et C_0 étant respectivement les concentrations à l'équilibre et initiale d'HE-7B (mg L^{-1}).

V : Le volume de la solution traitée (L) et M la masse de biosorbant. Le pourcentage d'élimination ($R\%$) de HE-7B est déterminé à partir de la relation :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

C_t (mg L^{-1}) est la concentration d'HE-7B dans la solution à l'instant t (mg L^{-1})

IV.8.2.Démarche expérimentale

En biosorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

La préparation des solutions en colorants.

L'introduction du biosorbant dans les différents erlenmeyers.

La mise en agitation (200 tour/min) à température ambiante.

Prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues, puis la centrifugation qui permettent la séparation des phases solides et liquides.

Analyse la concentration résiduelle par spectrophotomètre UV/visible.

- [1] Iannidou O., Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 11 (2007) 1966-2005.
- [2] A. Abdel-Nasser, El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corn cobs, *Colloids Surf. A* 180 (2001) 209–221.
- [3] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 1518–1521.
- [4] I. Kula, M. Uğurlu, H. Karaoğlu, A. Celik, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 492–501.
- [5] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue: example of date stones, *Phys. Proc.* 2 (2009) 1039–1043.
- [6] Zoulikha Merzougui, Fatima Addoun, Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters, *Desalination* 222 (2008) 394-403.
- [7] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue: -Example of date stones-, *Physics Procedia*, 2 (2009) 1039-1043.
- [8] T. Wigmans, Industrial aspects of production and use of activated carbons, *Carbon*, 27 (1989) 13-22.
- [9] F. ROUSSAC et A. ROUSSAC _Analyses chimique, méthodes et technique.
- [10] Alligner _Chimie organique ‘instrumentales modernes’ Edition Masson.
- [11] Obtenu à l’adresse après de la Société Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie).

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1.Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à la biosorption de *Rouge Bezactiv* HE7B sur le marc de café en poudre en système batch. Dans la première partie.

Dans ce contexte, nous avons été amenées à évaluer l'influence des conditions opératoires sur le rendement d'élimination de HE7B en mettant le point sur :

Le temps de contact ;

Le pH initial de la solution pH [3 -11];

La concentration initiale du colorant (5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1});

La quantité de charbon actif ($0.15 - 0,5\text{ g L}^{-1}$); La température du milieu (ambiante - 50° C).

Dans une seconde partie, nous avons étudié les isothermes de biosorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich ont été appliqués et comparés vis à vis de leur capacité à reproduire les isothermes de biosorption du colorant sur charbon issue marc de café en poudre pour simuler les données expérimentales. Ensuite, nous avons appliqué les différents modèles de réaction de surfaces telles que le pseudo premier-ordre et le pseudo second-ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire.

V .2.Etude paramétrique

V .2.1.Effet du temps de contact

L'étude de la biosorption du HE7B sur CAC en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre de biosorption ou à un état de saturation du biosorbant par le colorant. Dans ce cas, la procédure expérimentale suivie est simple (Batch méthode) et consiste à mettre en contact, séparément 10 mg/L de HE7B, avec CAC en poudre à $0,25\text{g/L}$. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de HE7B, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Les résultats obtenus Figure V.1 à l'issue de ces expériences ont montré que le temps de contact de HE7B est de 60 min et il correspond à une élimination d'environ de 84.75% . Ce qui démontre donc la forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) de HE7B sur CAC. D'ailleurs ce fait est très bien perçu sur la figure où le rendement d'élimination maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant parla formation d'un palier.

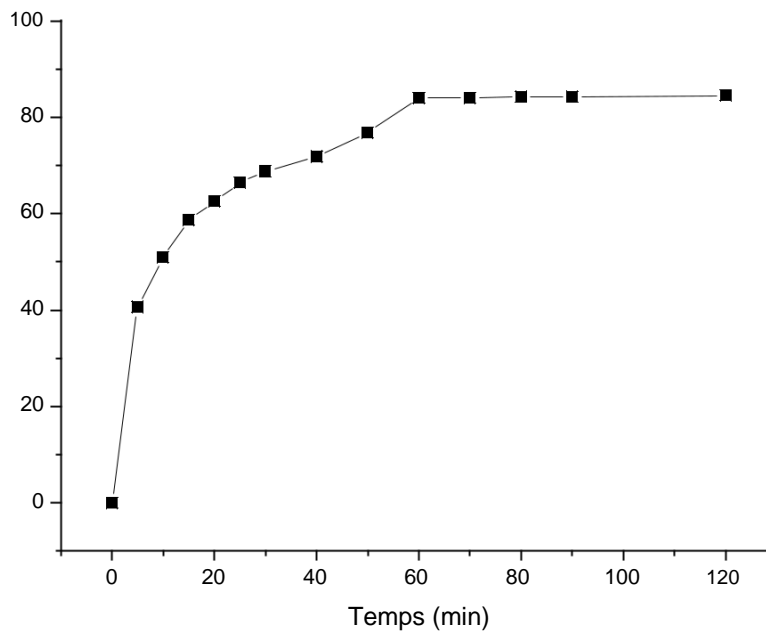


Figure V .1 : Courbe représente la variation du R% en fonction de temps du contact ($C_0 = 10$ mg/L, dose de charbon = 0,25g/L, temps de contact= 120 min et $T=25$ °C).

V.2.2.Effet de pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 10mg/L du colorant HE7B à différentes valeurs de pH (3, 5,7, 9 et 11) avec 0,25 g/L d'adsorbant à 25 °C pendant 120 mn. L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCL) ou de la base (NaOH), après centrifugation, les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.

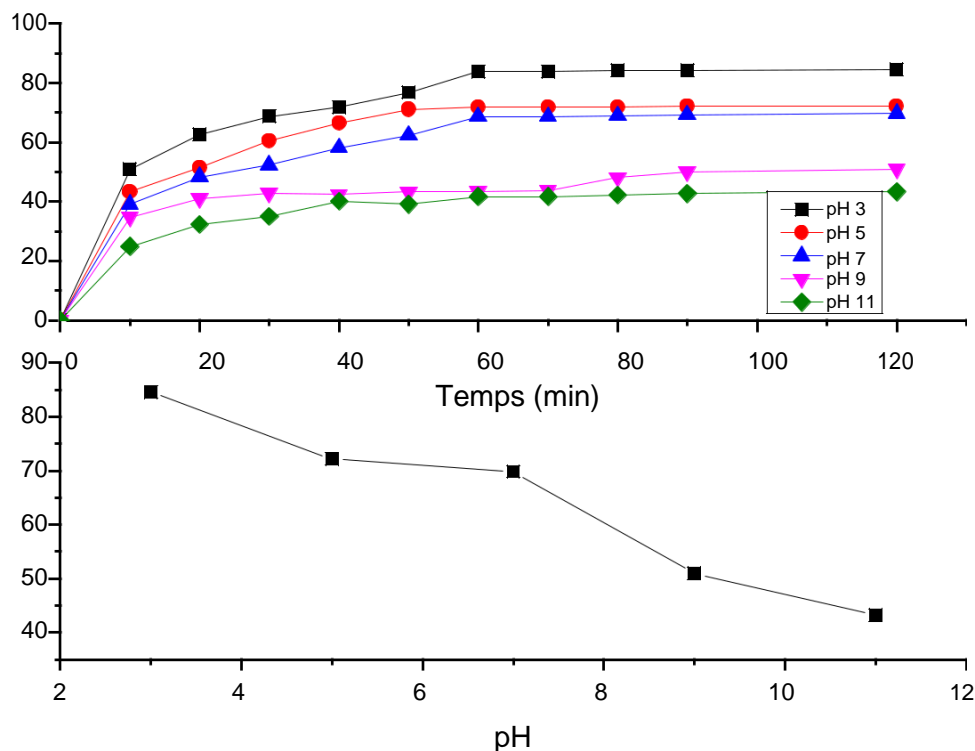


Figure V.2 : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du colorant

($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, dose de charbon = $0,25 \text{ g/L}$, temps de contact = 120 min et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les résultats présentés sur la figure V.2 montrent que le rendement d'élimination du colorant HE7B est au maximum à $\text{pH} = 3$ avec plus de $84,51 \%$. On s'attend qu'il y'a des attractions électrostatiques élevées entre les charges négatives du colorant HE7B et les charges positives de charbon actif dans les solutions aqueuses acides ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$). Alors que les charges négatives (OH^-) sont augmentées avec l'augmentation du pH vers une région alcaline qui empêche l'adsorption du colorant anionique en raison de la répulsion électrostatique entre la surface du charbon actif et les molécules de rouge HE7B. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs. [1].

V.2.3.Effet de la concentration initiale de colorant

D'après la revue bibliographique [2, 3], la concentration initiale du polluant organique à une influence importante sur la capacité d'adsorption du colorant sur un support solide [4]. Les essais ont été réalisés pour différentes concentrations initiales du colorant rouge HE7B

(5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1}). La température est maintenue constante à 20°C , la masse est $0,25\text{ g/L}$ et le mélange est agité à 200 tr/min pendant 120 min . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure V. 3. il a été constaté que le rendement d'élimination le plus élevé $93,80\%$ est obtenu pour une concentration initiale égal à 5 mg/L . Contrairement aux cas des fortes concentrations ce qui entraîne un rendement d'élimination relativement est faible $\sim 45(\%)$. ce qui indique la saturation progressive du biosorbant.

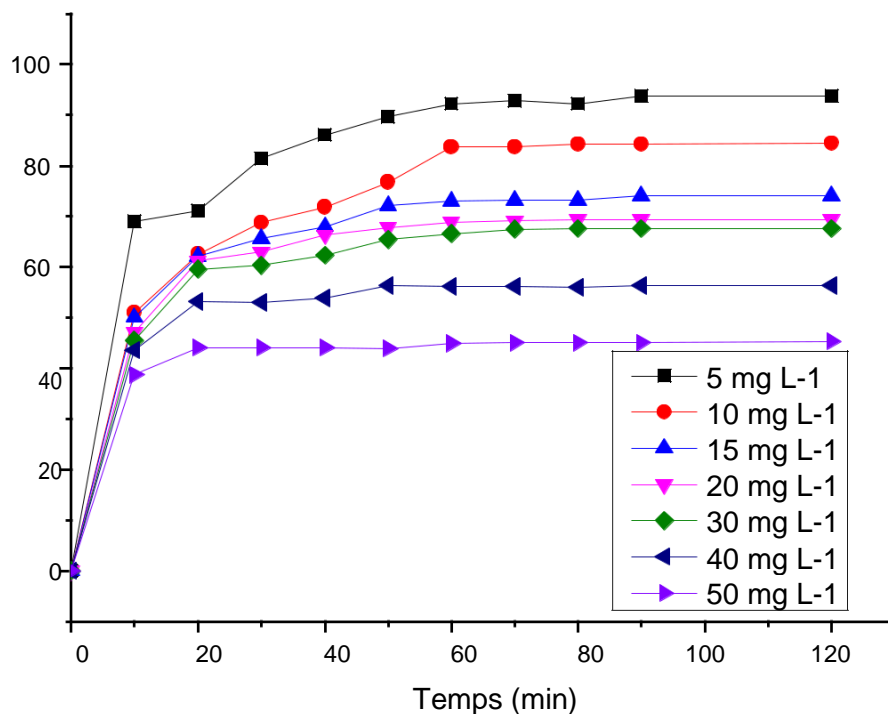


Figure V.3 : Influence de la concentration initiale de colorant sur le rendement (La dose du charbon actif = $0,25\text{ g/L}$, $\text{pH}=3$, temps de contact = 120 min , $T= 20^\circ\text{C}$).

V.2.4 .L'influence de la dose du biosorbant

D'après la figure V.4, nous remarquons que pour une concentration initiale constante de 10 mg/L de HE7B10 et pour un temps d'équilibre égal à 120 min , et une augmentation de la dose du biosorbant variant de $0,15 - 0,5\text{ g/L}$. Les résultats représentés sur la figure (V.4). Montrent que pour une faible valeur de $0,15\text{ g/L}$ le rendement d'élimination du rouge HE7B est minimal ($R=61,01\%$) et pour des valeurs de dose du biosorbant élevé ($0,5\text{ g/L}$) le

rendement d'élimination du rouge HE7B augmente d'une façon remarquable ($R= 97,41\%$) à des faibles valeurs de dose du biosorbant. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de la surface de contact et donc à une plus grande disponibilité des sites de contact. Des résultats similaires ont été obtenus par [4].

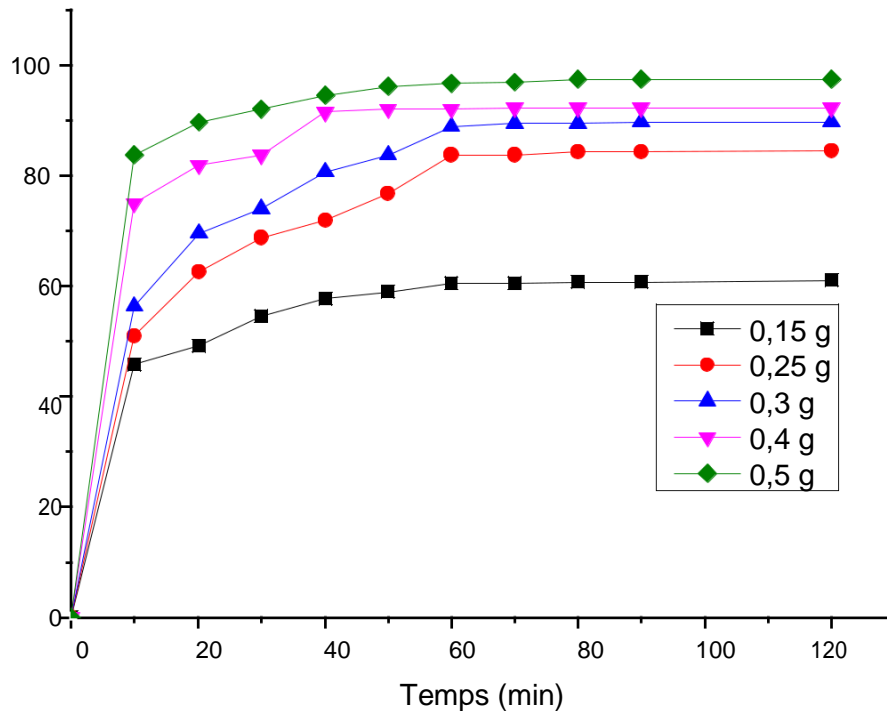


Figure V.4 : Influence de la dose du biosorbant sur le rendement d'élimination

V.2.5.Effet de la température

Bien que l'influence de la température sur l'adsorption ont été soigneusement étudiée, aucune loi universelle n'a été cependant trouvée. En effet, ces études ont montré qu'une augmentation de la température peut entraîner soit une augmentation soit une diminution de la quantité adsorbée. Pour étudier l'influence de la température sur le rendement d'élimination du colorant HE7B, les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 20 à 50°C dans un bain pour une concentration de 10 mg/L du colorant réagit avec 0,25 g/l d'adsorbant pendant 120 mn.

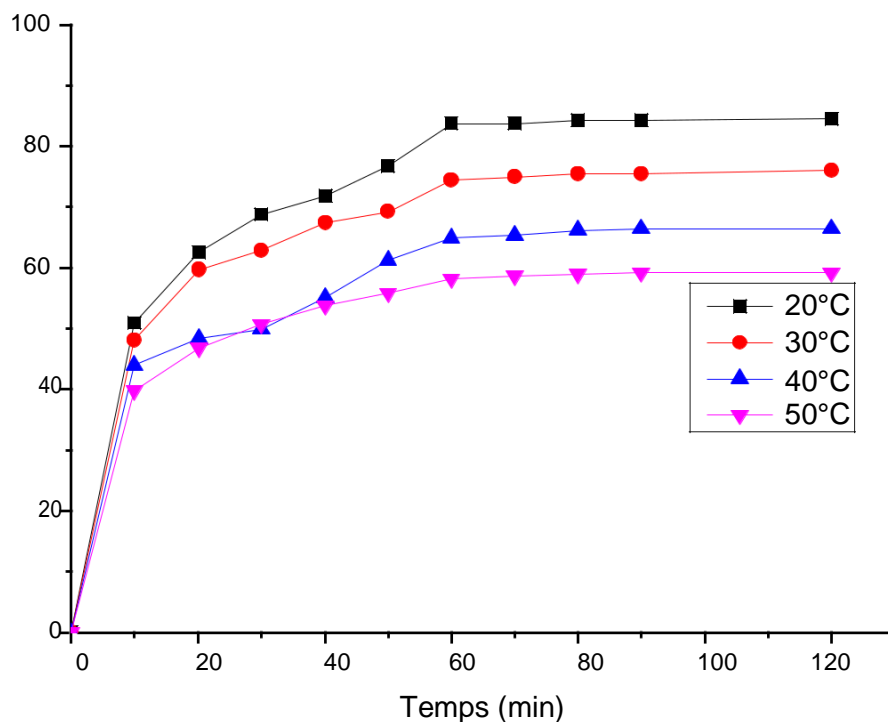


Figure V.5 : Influence de la température sur le rendement d'élimination du HE7B sur CAC.

($C_0 = 10$ mg/L, temps de contact: 120 min, pH =3, dose de charbon actif : 0,25g/L).

Nous remarquons que l'augmentation de la température influe négativement sur l'adsorption. Comme la montre cette courbe d'adsorption du colorant HE7B diminue de 72.54% à 40.28% lorsque la température augmente de 20 °C à 50°C. de cela, nous concluons que la température a un effet négatif du colorant HE7B sur le charbon actif.

V.3.Modélisation avec les isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbant dans la solution reste constante à l'équilibre. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous : Modèle de Freundlich ; Langmuir [5]. L'étude des isothermes est effectuée pour comprendre le phénomène d'adsorption de HE7B sur le charbon

actif. Ces isothermes sont établies à une température constante de 20°C et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

L'application du modèle de Langmuir pour la description d'isotherme d'adsorption de HE7B permet de calculer la capacité d'adsorption maximale du l'adsorbant vis de colorant testé. La modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir illustrée sur la figure V.6 permet de déterminer la capacité d'adsorption maximale (q_{\max}), le coefficient de Langmuir K_L .

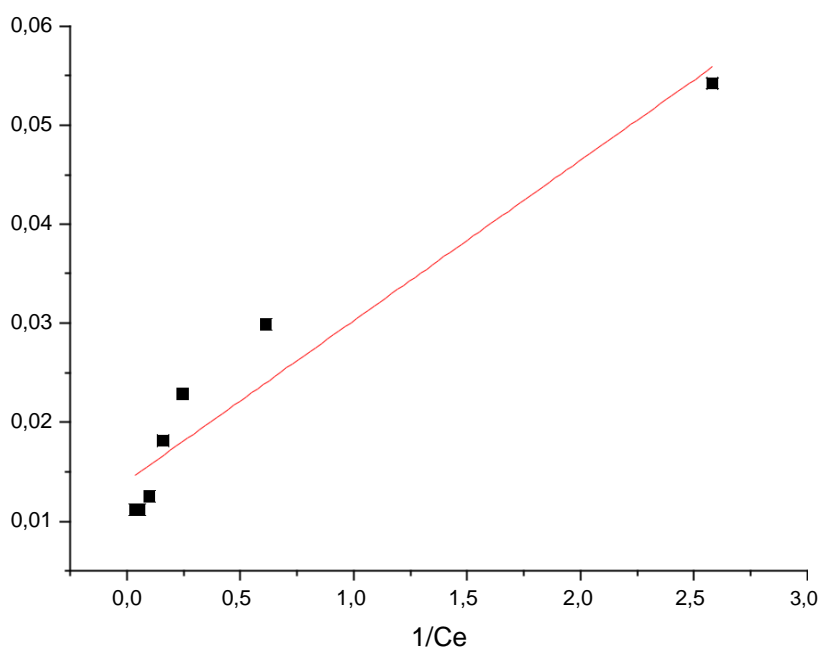


Figure V. 6: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir. L'application du modèle de Freundlich donne une indication sur l'hétérogénéité la surface du l'adsorbant ; il est appliqué pour mesurer la capacité d'adsorbant de charbon actif vis-à-vis de colorant testé. La modélisation a pour but de calculer la constante de Freundlich et le coefficient n respectivement à partir de l'ordonné à l'origine et de la pente de la droite issue de la représentation de $\ln q_e = f(\ln C_e)$ pour le colorant étudié, isothermes relatives à HE7B est donné sur la figure V.7.

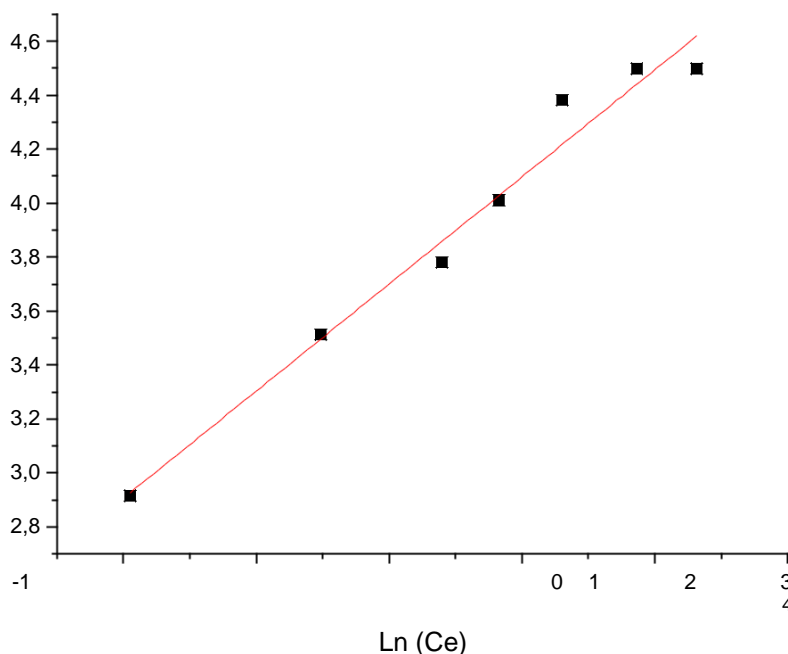


Figure V. 7: Isotherme d’adsorption selon le modèle de Freundlich.

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le tableau V.1 qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de détermination (R^2) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée. D’après les résultats sur le tableau V.1. Nous pouvons constater que : L’isotherme de l’adsorption du HE7B sur le charbon actif est bien représentée par le modèle de Freundlich qui donne un coefficient de détermination $R^2 = 0,970$ très proche de 1 avec une valeur de la capacité d’adsorption maximal (27,20 mg/g)

Tableau V.1 : Constantes des différents modèles d’isothermes calculées pour

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$			$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
R^2	$q_m(\text{mg.g}^{-1})$	$K_L (\text{L mg}^{-1})$	R^2	$K_f(\text{mg.g}^{-1})$	$1/n$
0,917	61,69	0,866	0,970	27,20	0,397

V.4. Etude cinétique

La modélisation de la cinétique d'adsorption du HE7B s'effectue par application de trois modèles qui sont : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particules. Cette modélisation permet la compréhension du mécanisme de biosorption. Les résultats de la modélisation sont illustrés par les figures V.8.

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par extrapolation du tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) Figure V.8 Pour les concentrations étudiées (5 mg L^{-1} , 10 mg L^{-1} , 15 mg L^{-1} , 20 mg L^{-1} , 30 mg L^{-1} , 40 mg L^{-1} , 50 mg L^{-1}), les valeurs des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-premier ordre k_1 et les coefficients de régression R^2 sont données sur le tableau V.1. Les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,58 et 0,93. Le calcul de q_e pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que les résultats expérimentaux de la biosorption du HE7B ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

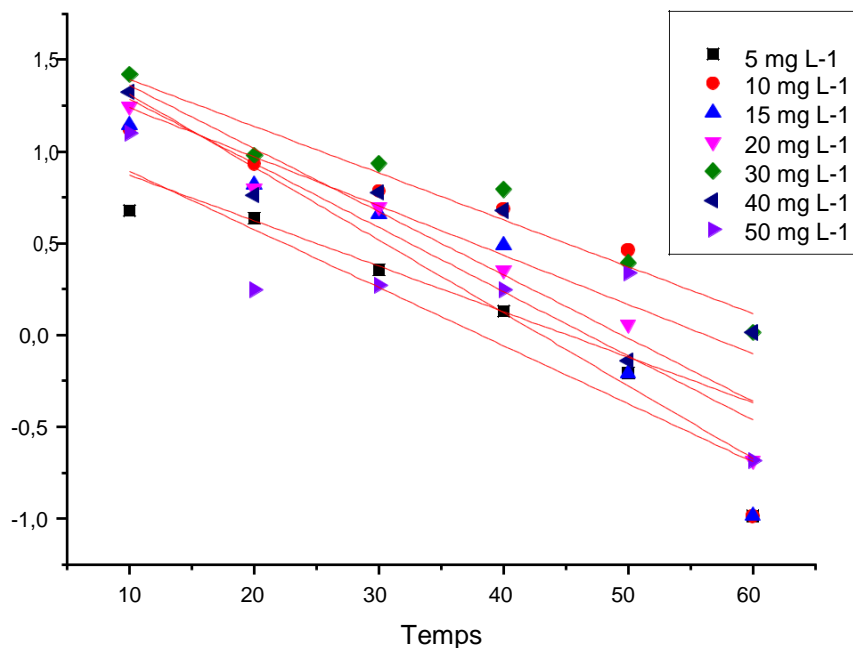


Figure V .8: Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption du HE7B sur CAC.

La figure V.8 illustre les résultats de l'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre relatifs à la biosorption du colorant HE7B sur CAC en poudre.

Les valeurs calculées des quantités adsorbées q_e , les constantes de pseudo-second ordre k_2

Et les coefficients de régression R^2 sont donnés sur le tableau V.2. Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de R^2 sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus de la biosorption décrit parfaitement par le modèle de pseudo-second ordre.

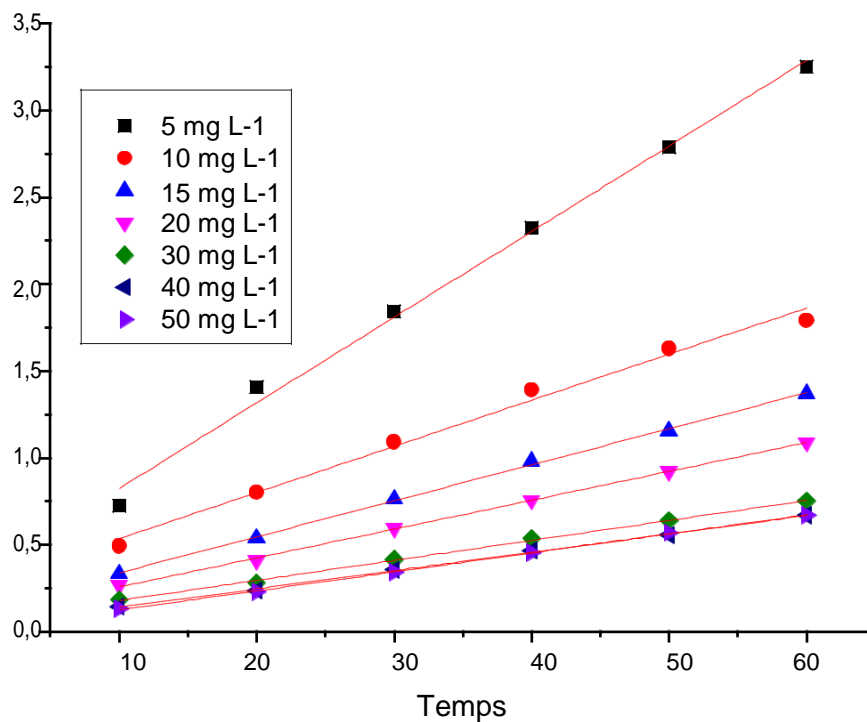


Figure V.9: Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à la biosorption du HE7B Sur CAC.

Tableau V.2: Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du HE7B

pseudo-premier order						pseudo-second order			
$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.3} t$						$\frac{t}{q_t} = 1 / (K_2 q_e^2) + \frac{1}{q_e} t$			
C(mg.L ⁻¹)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq (%)	q _{e cal} (mg.g ⁻¹)	K ₂ (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Δq (%)
5	18,45	16,16	0,072	0,866	4,68	20,27	0,0073	0,993	3,738
10	33,49	50,71	0,079	0,644	19,43	37,66	0,0026	0,987	4,70
15	43,78	51,04	0,091	0,878	6,26	48,19	0,0033	0,998	3,804
20	55,10	43,09	0,080	0,931	8,23	60,16	0,0030	0,999	3,46
30	79,92	44,43	0,058	0,930	16,78	86,80	0,0020	0,997	3,252
40	89,77	32,06	0,061	0,811	24,29	94,69	0,0032	0,998	2,074
50	89,80	13,16	0,057	0,587	32,25	91,24	0,0084	0,999	0,605

Pour mieux comprendre le mécanisme de biosorption du HE7B sur CAC en poudre, nous avons appliqué le modèle cinétique de diffusion intra particules (Weeber et Morris) l'expression cinétique de diffusion intra particulaire est souvent présentée par :

$$Q_t = k_{id} t^{1/2} + C \tag{V.1}$$

Dans le cas de diffusion interne pour justifier l'étape déterminante du mécanisme. Les résultats de la modélisation sont illustrés par la figure V.8.

La linéarité présente l'étape de biosorption progressive ou diffusion intra particulaire qui représente l'étape limitant du mécanisme de biosorption qui suit l'étape de la biosorption instantanée ou biosorption sur la surface externe. Le tableau V.2 présente les constantes de diffusion intra particulaire (k_{id}) qui sont calculées en utilisant l'équation. Le colorant HE7B est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse biosorption est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne du biosorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion. D'après le tableau V.2 ; nous remarquons que la constante de vitesse de la diffusion intra particulaire k_{id} et le constant C augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale du HE7B. Selon le modèle de

diffusion intra particulaire, la courber présentant la capacité de biosorption en fonction de $t^{1/2}$ doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intra particulaire est impliquée dans le processus de biosorption. Dans ce cas, la diffusion intra particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse de biosorption [6]. Lorsque les courbes $qt=f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ceci implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape qui contrôle le mécanisme de biosorption [7]. Par conséquent, à la lumière des résultats obtenus, d'autres modèles cinétiques peuvent aussi contrôler le mécanisme de biosorption, qui s'ajoute à la diffusion Intraparticulaire.ZR

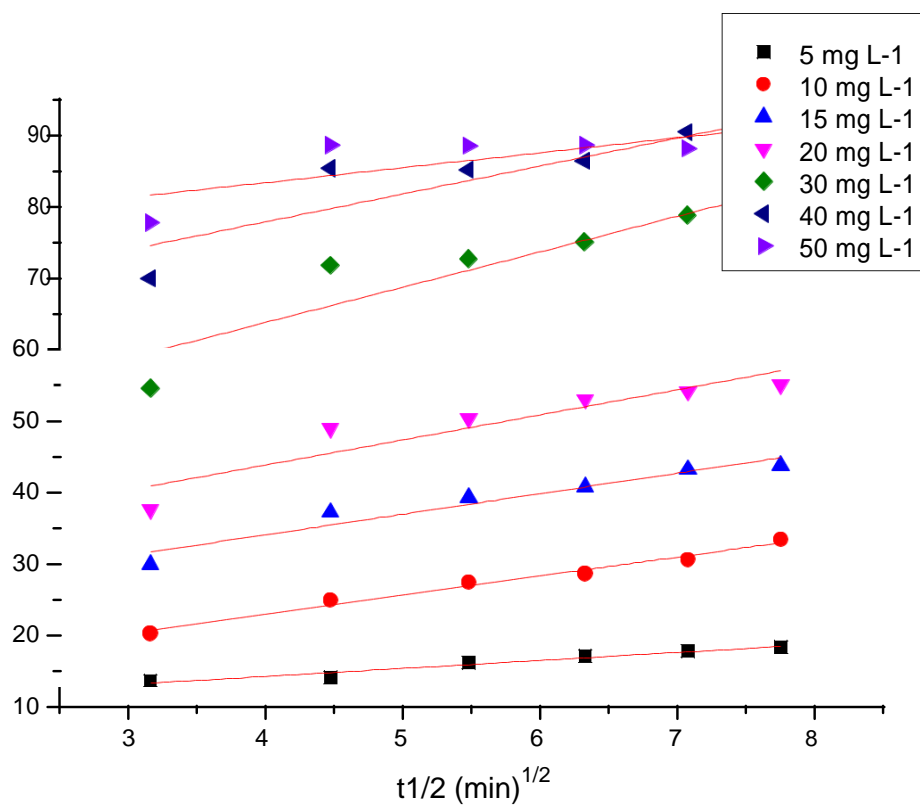


Figure V. 10: Modèle cinétique « de diffusion intraparticulaire » appliqué à la biosorption du HE7B sur CAC.

Le tableau V.2 résume les résultats relatifs à la du modèle intra particules.

Tableau V. 3: Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.

$q_t = k_{id} t^{1/2} + C$						
C_0 (mg.L ⁻¹)	q_{exp} (mg.g ⁻¹)	q_{ecal} (mg.g ⁻¹)	K_{id} (mg/g min ^{-1/2})	C (mg.g ⁻¹)	R^2	Δq (%)
5	18,45	18,58	1,11	9,95	0,949	0,278
10	33,49	33,07	2,66	12,41	0,979	0,4743
15	43,78	44,93	2,87	22,68	0,918	0,993
20	55,10	57,01	3,49	29,92	0,821	1,309
30	79,92	82,01	4,94	43,69	0,816	0,989
40	89,77	92,18	3,90	61,93	0,725	1,015
50	89,80	90,87	2,09	74,67	0,509	0,453

Conclusion

D'après les valeurs reportées sur les tableaux précédents concernant les facteurs de corrélation nous pouvons conclure que la rétention de ce matériaux étudié suit les modèles isothermes d'adsorption de Freundlich et de langmuir [8]

Les deux modèles d'adsorption d'HE-7B étudiés sur l'adsorbant utilisé dans ce travail donnent des coefficients $1/n > 1$ Ce ci signifie que l'adsorption est plus importante pour des forte concentrations.

Des études similaires [9] montrent que l'adsorption d'un polluant organique fait apparaitre des coefficients $1/n > 0$ et suggèrent une adsorption physique.

L'isotherme de l'adsorption du HE7B sur le charbon actif est bien représentée par le modèle de Freundlich qui donne un coefficient de détermination $R^2 = 0,970$ très proche de 1 ; donc d'après les valeurs expérimentaux en déduit que le modèle de langmuir n'est pas compatible,

- [1] Maria A. Zazycki, Marcelo Godinho, Daniele Peron, Edson L. Foletto, Gabriela C. Collazzo, Guilherme L. Dotto; New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactivated 141 from aqueous solutions; Journal of Cleaner Production; (2018).
- [2] Khenniche, Lamia. Aissani, F. Adsorption de composés aromatiques sur un charbon actif commercial et un charbon actif préparé à partir de marc de café [ressource textuelle, sauf manuscrits]; Thèse Magistère: Faculté de la Technologie: Université Abderrahmane Mira de Bejaia: 2008
- [3] Mekarzia, Abdelkader. Namane, Abdelkader; Utilisation de charbon actif préparé à partir de marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux [ressource textuelle, sauf manuscrits] Thèse de Magistère: Alger, Ecole Nationale Polytechnique: 2000
- [4] Salim Boumaza, Akila Yenounne, Wassila Hachi, Farida Kaouah, Yasmine Bouhamidi, Mohamed Trari; Application of *Typha angustifolia* (L.) Dead Leaves Waste as Biomaterial for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution, International Journal of Environmental Research, (2018).
- [5] Aksu Z, Ertugrul S, Donmez G Methylene blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: effect of SDS (sodium dodecyl sulfate) surfactant on biosorption properties. Chem Eng J, (2010)
- [6] Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation: an overview. Carbon, (1992).
- [7] I. Brossard, «Technologie des textiles». 4ème Editions DUNOD, Paris, page 254, (1970).
- [8] Janot Y. Isotherme de sorption, modèle et détermination, science et technologie, vol 23 P 55-59 / 2008
- [9] Monarrez I M, Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, thèse de doctorat, Institut agronomique PARIS, 2004

CONCLUSION GENERAL

L'industrie textile consomme de très grandes quantités d'eau. Celles-ci une fois rejetées provoquent des altérations du milieu aquatique à cause de leurs charges en colorants stables, très toxiques et faiblement biodégradables. Cette présente étude avait objectif principale d'être présent dans les rejets industriel.

Nos travaux ont eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser le marc de café en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer le colorant (anionique) colorant réactif rouge Berzactiv HE-7B Bezema® CAS 61931-52-0 fréquemment utilisé dans la teinture des textiles, Nous avons choisi de préparer le charbon à base de marc de café par une activation chimique en présence d'acide sulfurique pendant 24 h

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant (anionique), ReactiveRed 141 présent en solution aqueuse, par adsorption sur le charbon activé et préparé à partir de marc de café, Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le charbon à base de marc de café présente des propriétés bien distinctes

L'ensemble des conclusions qu'on peut tirer est :

- Le dosage de l'HE-7B peut être suivi par la spectrophotométrie UV-visible ce qui permet de le détecter à faible concentration en solution et même en présence d'autres éléments.
- La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie externe et d'évaluer la composition chimique principale du charbon actif. La grande profondeur de ce dernier permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons. De plus, il a été montré que l'activation crée des pores de différentes tailles.
- Augmentation de la dose de biosorption À une valeur faible, le rendement d'élimination la couleur du HE7B rouge est négligeable et pour des valeurs de biosorption plus élevées, le rendement du HE7B rouge est éliminé. L'augmentation de la quantité de charbon actif conduit à une augmentation de la surface de contact et donc à une augmentation de la disponibilité des sites de contact.
- Le temps nécessaire pour assurer l'équilibre d'adsorption sur le charbon actif est atteint au bout de 60min et 120min de contact entre le polluant et l'adsorbant.
- La concentration initiale du polluant organique avait un effet significatif sur la capacité d'adsorption du colorant sur un support solide, et nous avons conclu que le rendement d'élimination le plus élevé était obtenu pour une faible concentration initiale.

Contrairement au cas de fortes concentrations, ce qui indique la saturation progressive du sorbant.

- Les paramètres opératoires tels que le PH du milieu et la concentration initiale ont un effet significatif sur le rendement d'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption d'HE-7B sur CAC à l'origine du marc de café, ce derniers sont bien décrites par les modèle d'adsorption de langmuir et Freundlich.
- La biosorption de HE7B ne suit pas l'équation de pseudo-premier ordre ; D'autre part, le processus de biosorption est parfaitement décrit par un modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets végétaux à savoir marc du café ou autre en l'exploitant dans le domaine d'épuration des eaux usées par le procédé d'adsorption étant donné que ce dernier est très utiles pour minimiser le degré de pollution et aussi dans la purification des effluents industriels et de protection de l'environnement d' une manière générale.



Annexe .1 Charbon ACTIF naturel en poudre et le colorant



Annexe .2 Bain marié avec agitateur



Annexe.3 PH mètre Inolab WTW 730



Annexe.4 UV-visible modèle 1700



Annexe.5 Balance magnétique

Résumé

Les rejets d'eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes et diverses de composés chimiques, tels que des colorants fiscaux. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, nous proposons une étude sur l'adsorption de l'EHB7 présent dans les eaux usées industrielles ou les solutions aqueuses par le charbon actif obtenu à partir des grains de café. Les sorbants utilisés ont été préalablement lavés pour éliminer toutes les impuretés, puis calcinés à 600 ° C. Nous caractérisons les matériaux, pour leur chimie de surface, et des mesures de point de charge zéro; et leur structure poreuse et leur morphologie, par microscopie électronique à balayage (MEB). Le pourcentage d'imprégnation contrôle la structure des pores du charbon actif préparé. Les expériences d'adsorption ont été réalisées en fonction du pH (entre 3 et 11), de la force ionique, du temps de contact, de la masse absorbante et de la concentration de rouge réactif 141. La loi de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particulaire sont bien adaptés pour simuler la cinétique d'adsorption de colorant sur charbon actif. La raison des changements dans le système d'adsorption est les interactions électrostatiques, En fin nous avons déterminé l'allure d'isotherme d'adsorption de colorant sur le CAC il est bien décrit par le modèle d'isotherme de Freundlich

Mots clés : eaux usées industrielles, polluants, adsorption, élimination, adsorbants naturels. CAC charbon actif de café, colorant.

Summary

Industrial wastewater discharges contain large and diverse amounts of chemical compounds, such as fiscal dyes. Because of its high toxicity in water, we are proposing a study on the adsorption of EHB7 present in water. industrial waste or aqueous solutions by activated carbon obtained from coffee beans. The sorbents used were washed beforehand to remove all the impurities, then calcined at 600 ° C. We characterize the materials, for their surface chemistry, and zero load point measurements; and their porous structure and morphology, by scanning electron microscopy (SEM). The percentage of impregnation controls the structure of the pores of the activated carbon prepared. The adsorption experiments were carried out according to the pH (between 3 and 11), the ionic strength, the contact time, the absorbent mass and the concentration of reactive red 141. The law of pseudo-second order and the intra-particle diffusion model are well suited to simulate adsorption kinetics. of dye on activated carbon. The reason for the changes in the adsorption system is the electrostatic interactions, Finally we determined the isothermal rate of dye adsorption on the CAC it is well described by the Freundlich isothermal model

Key words: industrial wastewater, pollutants, adsorption, elimination, natural adsorbents. ACC coffee activated carbon, color.

ملخص

تحتوي تصريفات مياه الصرف الصناعي على كميات كبيرة ومتنوعة من المركبات الكيميائية، مثل الأصباغ الضريبية، وبسبب سميتها يتم الحصول الموجود في المياه، والنفايات الصناعية أو المحاليل المائية بواسطة EHB7 العالية في الماء، فإننا نقترح دراسة حول امتزاز كربون القهوة. تم غسل المواد الماصة المستخدمة مسبقاً لإزالة جميع الشوائب، ثم تحميصها عند 600 درجة مئوية. وبنيتها المسامية وتشكلها تتحكم نسبة التشريب في بنية مسام الكربون المنشط المحضر. تم إجراء تجارب الامتزاز (MEB)، عن طريق المسح المجهر الإلكتروني وفقاً لدرجة الحموضة (بين 3 و 11)، والقوة الأيونية، ووقت التالمس، والكتلة الماصة، وتركيز اللون الأحمر التفاعلي 141. قانون الرتبة الثانية الزائفة ونموذج الانتشار داخل الجسيمات مناسبة تماماً لمحاكاة حركية الامتزاز. من الصبغة على الكربون النشط. سبب التغييرات في نظام الامتزاز هو التفاعلات الكهروستاتيكية، وأخيراً حددنا المعدل متساوي الحرارة المتصاص الصبغة متساوي الحرارة وهو موصوف جيداً بواسطة نموذج Freundlich

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصناعي، الملوثات، المتصاص، الإزالة، الممتزات الطبيعية، الكربون المنشط للقهوة