

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj**



**Faculté des sciences et des technologies**

**Domaine des sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie Analytique**

**Mémoire de master**

**Thème**

*Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif  
issu des noyaux de datte*

**Présenté par :**

**BENYOUCEF Imad eddine**

**TLIDJANE Lazhar**

**Encadré par :**

**CHIKOUCHE Imene**

**BEHLOUL Hamza**

**Jury de la soutenance :**

Président :	HALLATI A.Hakk,	MCA,	Université de BBA
Encadreur :	CHIKOUCHE Imene,	MCA,	Université de BBA
Co-Encadreur :	BEHLOUL Hamza,	Doctorant,	Université de BBA
Examineur :	BOUNAB Farida,	MAA,	Université de BBA

**2020-2021**

# Remerciement

*Nous remercions beaucoup dieu de nous avoir aidées pour atteindre ce but, de nous avoir données la force et patience pour accomplir ce travail.*

*Ce travail a été réalisé à l'université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi Bordj Bou Arreridj, département de sciences de la matière, Faculté des Sciences et technologies, sous la direction de Docteur CHIKOUCHE Imén et BEHLOUL Hamza.*

*Nos remerciements les plus sincères vont bien sûr à Madame CHIKOUCHE Imén qui a dirigé ce travail. Tout au long de cette année, il a su être toujours à notre écoute et nous orienter dans la bonne direction. Pour tout cela, sa confiance, le grand sérieux qu'il nous a témoigné et son soutien enfin de mémoire, nous le remercions vivement.*

*Nous adressons mes sincères remerciements spécialement à Mr Hamza BEHLOUL, qui a pris le temps de discuter de notre sujet, par leurs paroles, leurs conseils et leurs critiques durant ce travail.*

*Nous remercions bien évidemment nos chères amies pour leurs conseils, remarques et encouragements qu'ont été judicieux et constructifs.*

*Nous tenons à remercier nos collègues de promotion, pour leur collaboration et pour les bons moments partagés tout au long de notre formation. Nous espérons pouvoir continuer à collaborer avec eux.*

*En fin, et sans oublier nos familles, parents, frères et sœurs, qui nous ont toujours soutenu durant nos années d'études autant financièrement que moralement.*

# Dédicace

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

***Je dédie ce travail à :***

 *A celle qui a inséré le goût de la vie et le sens de la  
responsabilité....merci MERE.*

 *A celui qui a été toujours la source d'inscription et de  
courage ....merci PERE*

 *A mon 2<sup>ém</sup> famille: rabie et Djwida pour son aide*

 *A madame : CHIKOUCHE Imén*

 *A Mr : BEHLOUL Hamza*

 *A mon binôme: Lazhar*

 *Ma sœur : Nesrine*

 *Mes frères: Ala Eddine, Houssef Eddine et Med amine.*

 *A wassine et serine*

 *Mes amis : Djaber, Raouf, didine, Amel, Yasmine,  
Khawla, Amine, Zouhir, Assala, Ishak, Samah ,inssaf,  
Sofiane,Marwa et Djamila*

 *A toute ma famille sans exception*

 *A toute la promotion de M2 chimie Analytique 2021 &t la  
promotion SM 2015 Skikda*

 *A Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.*

***Benyoussef Imad Eddine***

# *Dédicace*

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

*Je dédie ce travail à :*

 *A mes parents, pour l'amour qu'ils m'ont  
toujours donné, leurs encouragements et toute l'aide  
qu'ils m'ont apportée durant mes études.*

 *A madame :CHIKOUCHE Imén*

 *A Mr : BEHLOUL Hamza*

 *A Mon binôme: Imad Eddine.*

 *Ma sœur : Khawla*

 *Mon frère: Tounsi (matito)*

 *Mes amis :Nidham, Ammar, Hakim, Yasine, Zouhir, Ishak,  
Marwa et Djamila*

 *A toute ma famille sans exception*

 *A toute mes collègues de promotion*

 *A Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.*

*Tlidjane Lazhar.*

<b>Remerciements .....</b>	<b>I</b>
<b>Dédicace .....</b>	<b>II</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>III</b>
<b>Liste des abréviations .....</b>	<b>IV</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>IX</b>
<b>Liste des figures .....</b>	<b>X</b>
Introduction générale .....	1
Synthèse Bibliographique	
Chapitre I : Polluants et adsorbants	
Introduction .....	2
I.1.Les polluants.....	2
I-2 LES DIFFERENTS SOURCES DESPOLLUANTS .....	2
I.2 .1.Sources industrielles de pollution des eaux .....	2
I.2.2. Sources municipales de pollution des eaux .....	2
I.2.3. Sources agricoles de pollution des eaux.....	2
I.2.4. Sources naturelles de pollution des eaux.....	3
I.2.5. Sources de pollution des eaux pluviales.....	3
I.3. TYPES DES POLLUAN .....	3
I.4. LES COLORANTS .....	3
I.4.1. Historique .....	3
I.4.2. Définition.....	3
I .4.3. Classification des colorants .....	4
I.4.3.1- Classification technologique .....	4
I .4.3.2. Classification chimique .....	6
I.4.4.1.2.Classification tinctoriale .....	7
I.5. TOXICITE DES EFFLUENTS TEXTILES .....	10
I.6. TRAITEMENTS DES EAUX.....	11
I.6.1. Traitements Physiques .....	11
I.6 .2.Traitements Biologiques .....	12

I.6.3.Traitements Chimiques .....	12
I.7. LES ADSORBANTS.....	12
I.7.1. Définition d'un adsorbant.....	12
I.7.2. Principales applications.....	12
I.7.3. Principaux types d'adsorbants .....	13
I.7.3.1. Silicagel.....	13
I.7.3.2. Alumine activée .....	14
I.8. CHARBON ACTIF .....	14
Introduction .....	14
I.8.1. Production Et Activation Du Charbon .....	14
I.8.2. Structure du charbon actif .....	15
I.8.3. Propriétés superficielles du charbon actif .....	16
I.8.4. Applications des charbons actifs dans le domaine de l'adsorption .....	16
CONCLUSION.....	17
Refference .....	18

## Chapitre II. L'adsorption

### Introduction

II.1. Type d'adsorption.....	22
II.1.1. Adsorption chimique .....	23
II.1.1.1. La chimisorption.....	23
II.1.2. Physisorption.....	23
II.2. LES ISOTHERMES DE SORPTION .....	24
II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption .....	24
a-Classe L .....	25
b-Classe S .....	25
c- Classe H .....	26
d-Classe C .....	26

II.3. MODELES DES ISOTHERMES.....	26
II.3.1. le modèle de Langmuir .....	26
II.3.2. Modèle de Freundlich .....	28
II.4.FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION .....	28
II.4.1. Température .....	29
II.4.2. Natures de l'adsorbant.....	29
II.4.3. Natures de l'adsorbat.....	29
II.4.4 Orientation des molécules.....	29
II.4.5.Surface spécifique.....	29
II.5. CINETIQUESD'ADSORPTION.....	30
II.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre .....	30
II.5.2. Modèle du pseudo-second.....	30
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	31
II.6. MECANISME D'ADSORPTION .....	31
CONCLUSION.....	32
Référence.....	33

### Chapitre III. Mode opératoire

INTRODUCTION .....	35
III.1 Matériels et Méthodes .....	35
III.1.1 Matériels .....	35
III.1.1.1 Précurseur .....	35
III.1.1.2 Agent chimique d'activation.....	36
III.1.1.3.UltraViolet .....	36
III.1.2. Méthodes.....	37
III.1.2.1 Préparation préliminaire du précurseur .....	37
III.1.2.2 Pyrolyse .....	37
III.1.2.3 Activation chimique .....	38

III.2 Système étudié .....	38
III.2.1 Charbon actif.....	38
III.2.1.1 Caractérisations du charbon actif .....	38
III.2.1.1.1 Caractéristiques Par MEB.....	38
III.2.1.1.2 Caractérisations chimiques .....	40
III.2.2 colorant .....	41
III.3 Protocole expérimental.....	41
III.3.1 Mode en batch .....	41
III.3.2 le mode opératoire .....	42
Référence.....	43

## Chapitre IV. Résultats et discussions

INTRODUCTION .....	44
IV. ELIMINATION DES COLORANTS PAR LE PROCEDE INTEGRE.....	44
IV.1. Application de l'adsorption .....	44
IV.2. Etude paramétrique .....	44
IV.2.1. Effet du temps de contact .....	45
IV.2.2. Effet du pH .....	46
IV.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant .....	48
IV.2.4. Effet de la température .....	49
IV.2.5. Effet de la concentration en adsorbant .....	50
IV.3. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	50
IV.3.1Modèle de Langmuir .....	51
IV.3.2. Modèle de Freundlich.....	52
IV.4. ETUDE CINÉTIQUE .....	53
IV.4.1 Pseudo-premier ordre .....	53
IV.4.2 Pseudo -second ordre.....	54
IV.5 DIFFUSION INTRA-PARTICULIÈRE .....	55

CONCLUSION.....	57
Refference.....	58
Conclusion générale.....	59
RESUMES.....	60

## *Liste des Symboles*

---

Les lettres Latines :

**q**: capacité d'adsorption.

**q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant en (mg/g).

**q<sub>m</sub>** : capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre après adsorption.

**S**: Capacité d'adsorption (à l'équilibre) (mg/g) ou (m mole/g).

**S<sub>max</sub>**: Capacité ultime d'adsorption formant la couche mono moléculaire.

**1/n**: intensité d'adsorption.

**K<sub>f</sub>** et **1/n<sub>f</sub>**: constantes de Freundlich.

**V<sub>p</sub>**: volume de pores.

**S<sub>g</sub>**: surface spécifique.

**pH**: potentiel d'hydrogène.

**λ**: longueur d'onde (nm).

**Abs** : absorbance.

**b**: Constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>**: Concentration du polluant dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale du polluant (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>s</sub>**: Concentration de la solution à l'interface liquide-solide (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>t</sub>**: Concentration du polluant dans la solution à l'instant t (mg.L<sup>-1</sup>).

**D**: Coefficient de diffusion intragranulaire (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>).

**d<sub>p</sub>**: Diamètre moyen des particules adsorbantes (m).

**K**: Constante de Freundlich (mg<sup>1-1/n</sup>.g<sup>1.L<sup>1/n</sup></sup>).

## *Liste des Symboles*

---

**K1:** Constante de vitesse selon le modèle pseudo-premier ordre (s<sup>-1</sup>).

**K2:** Constante de vitesse selon le modèle pseudo-second ordre (g.mg<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>).

**Kd:** Constante de vitesse de diffusion intragranulaire .

**m:** Masse de l'adsorbant (g).

**n:** Constante de Freundlich.

### **Abréviation :**

**CIRRed141** : colorant réactif rouge

**CAN** : charbon des noyaux des dattes.

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I

N °	Table	Page
I.1	Principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques.	<b>4</b>
I.2	Classification technologique des colorants	<b>5</b>
I.3	caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	<b>13</b>

## Chapitre IV

N °	Table	Page
IV.1	Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption	<b>48</b>
IV.2	Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich en fonction de la concentration en adsorbant	<b>53</b>
IV.3	Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du CIR red 141.	<b>55</b>
IV.4	Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.	<b>57</b>

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
I.1	structure moléculaire d'un colorant de cuve	8
I.2	Structure moléculaire d'un colorant direct.	9
I.3	structure moléculaire d'un colorant mordant.	9
I.4	inflammation de la peau des pieds à cause le contacte avec le colorant	11
I.5	Dangers des rejets textiles	11
I.6	Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	15
I.7	Structure cristalline: <b>(a)</b> graphite ; <b>(b)</b> charbon actif.	16

## Chapitre II

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	<b>22</b>
II.2	Schéma de l'adsorption physique .	<b>24</b>
II.3	Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11]	<b>25</b>
II.4	Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir.	<b>27</b>
II.5	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. <b>(Freundlich, 1906)</b>	<b>28</b>
II.6	mécanisme d'adsorption.	<b>31</b>

## Chapitre III

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
III.1	noyaux des dates	<b>35</b>
III.2	appareille UV (Shimadzu UV-1700)	<b>37</b>
III.3	schéma de préparation de charbon actif	<b>38</b>
III.4	Micrographie des charbons (MEB)	<b>39</b>
III.5	Détermination de pHPCN de charbon actif des noyaux des dates	<b>40</b>
III.6	Colorant textile le CI ReactiveRed 141	<b>41</b>

## Chapitre IV

<i>N°</i>	<i>Figure</i>	<i>Page</i>
IV.1	Effet du temps de contact sur l'adsorption du CIR Red 141 par le CAN	<b>45</b>
IV.2	Effet du pH sur l'adsorption du CIR Red 141 par le CAN	<b>47</b>
IV.3	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN.	<b>48</b>
IV.4	Effet de température sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN	<b>49</b>
IV.5	Effet de la concentration en adsorbant initiale sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN	<b>50</b>
IV.6	Isotherme d'adsorption du CIR Red 141 sur le charbon actif	<b>51</b>

IV.7	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir	<b>52</b>
IV.8	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich	<b>52</b>
IV.9	Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption du CIR141 sur CAN.	<b>54</b>
IV.10	Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à la biosorption de CIR Red 141 sur CAN.	<b>54</b>
IV.11	Modèle cinétique « de diffusion intraparticule » appliqué à la biosorption du CIR red sur CAN	<b>56</b>

# *Introduction Générale*

## INTRODUCTION

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrés en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

L'adsorption est l'une des techniques les plus connues et de coût bas pour la purification des eaux. La purification de l'eau est le processus d'élimination des contaminants chimiques et biologiques indésirables de l'eau brute.

L'estime de cette mémoire et de préparer un adsorbant de type charbon actif à partir des déchets agricoles (noyaux des dattes), pour l'utiliser dans l'adsorption d'un colorant textile.

Deux parties composent ce mémoire et chaque partie constitue de chapitres: La 1<sup>ère</sup> partie, la Synthèse Bibliographique : dans cette partie on fait une étude bibliographique sur:

**-Chapitre I : pollution et adsorbants :** on a donné une définition sur la pollution de l'eau, les différentes sources de cette pollution, les types de polluants après on a parlé de les colorants, nous nous sommes concentrés sur les colorants textiles, on a défini les colorants textiles, leurs classifications, leurs toxicités, après on a parlé sur les différents techniques utilisés dans le traitement des eaux, et on a terminé par les adsorbants surtout le charbon actif et leur utilisation;

**-Chapitre II. L'adsorption :** au début on a défini le phénomène d'adsorption, puis on a situé les types d'adsorption, la cinétique, le mécanisme, et les isothermes d'adsorption, on finit par le domaine d'application de ce phénomène.

**La 2<sup>ème</sup> partie Technique Expérimentale:** cette partie comporte deux chapitres:

**- chapitre III : mode opératoire :** Ce chapitre est consacré au mode opératoire suivi pendant notre étude ;

**- chapitre IV : résultats et discussion :** Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pendant notre travail selon deux grandes parties, La première partie exploite les résultats relatifs à la biosorption, la seconde partie, nous avons étudié les isothermes de biosorption, la cinétique et la diffusion intraparticulaire.

Et nous terminons par une conclusion relatant les résultats de cette étude.

# *Synthèse Bibliographique*

# *Chapitre 01*

## *Polluants et Colorants Textiles*

## **INTRODUCTION**

La pollution est définie comme étant la dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. Elle est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a des causes naturelles tels que les volcans, les orages, les tremblements de terre.

### **I-1. Les polluants**

Les termes substances émergentes ou polluants émergents sont utilisés pour décrire un ensemble de contaminants d'origine chimique ou biologique, pas nécessairement d'usage nouveau mais nouvellement recherchés dont les impacts environnementaux sont mal identifiés et pour lesquels aucune réglementation spécifique n'est mise en place. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de substances émergentes dans l'environnement [1-2]. Elles peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle.

### **I-2 LES DIFFERENTS SOURCES DES POLLUANTS**

#### **I-2 -1-Sources industrielles de pollution des eaux**

Toute industrie dans laquelle l'eau obtenue à partir d'un système de traitement de l'eau ou d'un puits en contact avec un procédé ou un produit peut ajouter des polluants à l'eau, laquelle est ensuite classée comme une eau usée.

#### **I-2 -2-Sources municipales de pollution des eaux**

Les sources d'eau municipales non industrielles sont généralement les suivantes [2]:

- Logements.
- Établissements commerciaux.
- Institutions (écoles, hôpitaux, prisons, etc....).
- Opérations gouvernementales.

#### **I-2 -3-Sources agricoles de pollution des eaux**

Normalement, les polluants de l'eau agricole sont transportés vers une station de réception hors sol ou souterraine par les eaux pluviales périodiques. Les eaux usées agricoles peuvent être d'origine animale ou végétale ou être à partir d'un nutriment, d'un engrais, d'un pesticide ou d'une source d'herbicide.

**I-2 -4-Sources naturelles de pollution des eaux**

Les zones non affecté par l'activité humaine peuvent encore polluer par les vapeurs réceptrices sen raison du ruissellement des eaux pluvial, qui peuvent être classées en sources animales, végétales et pédologiques. Encore une fois, la pollution de l'eau d'origine animale et végétale de vrai en tété facilement biodégradables [2].

**I-2 -5-Sources de pollution des eaux pluviales**

Les eaux pluviales ont été mentionnées ci-dessus sous la rubrique des sources agricoles et naturelles de pollution de l'eau, mais elles Transporteront également les polluants des eaux industrielles et municipales vers un cours d'eau récepteur ou une source souterraine

**I-3-TYPES DES POLLUAN**

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

1-Métaux lourds

2-Produits pharmaceutiques

3-Fluorure

4-Arsenic

5-Polluants émergents

6-Les colorants

**I- 2. LES COLORANTS****I- 2.1 Historique**

De tout temps, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments. [3]

**I -2.2. Définition**

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétique, le textile etc..... [4]

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, 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. 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 [5]

Le tableau I.1 donne les principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques.

**Tableau. I.1:** Principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques.

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

**I-2.3. Classification des colorants**

La classification des colorants les plus usuels est celle du ‘ couleur Index ‘ qui liste la majorité des colorants sur le marché. Il y a deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle, fondée sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre sur la structure chimique (numéro du Couleur index).

**I-2.3.1. Classification technologique**

La classification technologique permet au consommateur de connaître les domaines d'utilisation des colorants et leurs propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...). Les classes d'application des colorants les plus importantes, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont répertoriés dans le tableau I.2 suivant [6]

**Tableau I.2 :** Classification technologique des colorants

Classe de colorants	Caractéristiques	Utilisations
Colorants acides métallifères ou non	/	Soie, laine, poils (mohair, cachemire...)
Colorants à base de composants Azoïques	Fabrication d'un colorant solide avec fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
Colorants basiques	/	Acryliques
Colorants développeurs	/	Coloration capillaire
Colorants dispersés	Très peu solubles dans l'eau	Polyester  Acétate, triacétate de cellulose Polyamides Acryliques PVC Jamais sur fibres naturelles
Agents fluorescents	Colorants blancs avec pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus Blanc	Toutes fibres
Colorants alimentaires	/	Coloration des aliments
Colorants formés in situ	/	/
Mordant (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé  avec un sel métallique pour  former une combinaison solide	Laine  Polyamides

Colorants naturels	Extraits de sources naturelles relles végétales ou animales	/
Colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosiques Coton, lin, laine ; soie Certains polyamides
Colorants réducteurs	Servent à décolorer par destruction des colorants	/
Colorants de soufre	/	Cellulosique
Colorants de cuve	Colorants insolubles appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosiques
Colorants directs : substantifs	Application directe sur les fibres dans les bains neutres ou alcalins grande réversibilité	Cellulosique Soie
Base d'oxydation	/	Coloration capillaire
Colorants solubles dans les Solvants	/	Matière plastique
Pigments	Insolubles dans l'eau (contrairement aux colorants): coloration sans opération chimique de teinture	Toutes fibres textiles plastiques Encres Peintures

**I-2.3.2- Classification chimique**

- La teinture des fibres naturelles ou synthétiques est conditionnée par le choix du colorant [7]. (Tableau I.1) ainsi, la classification est basée sur la nature du groupement chromophore porté par le colorant. En Colorants azoïques, dont leur formule est caractérisée par la présence d'un ou plusieurs groupement chromophore azo (-N=N-). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus utilisée pour la teinture des fibres synthétiques. Elle représente plus de 50%

de la production mondiale de matières colorantes [8].

- Colorants acides ou anioniques, possèdent un ou plusieurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils agissent sur les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre résulte des liaisons ioniques entre la partie acide du colorant et les groupements amino des fibres textiles [9].

- Colorants substantifs ou directs, de formule générale  $R-SO_3-Na$ , leur structure est différente de celle des colorants acides, ce qui leur confère une affinité pour les fibres cellulosiques contrairement aux colorants acides [10]. Ils sont principalement utilisés pour la teinture du coton et la viscose.

- Colorants insolubles dans l'eau : on distingue deux classes, les colorants de cuve (colorants naturels) présentés sous forme de pigments et de formule générale  $R=C-O-SO_3-Na$ . Cette insolubilisation est à l'origine d'une des principales qualités de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation [11].

- Colorants soufrés sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfure. Leur application en teinture passe par une réduction alcaline conduisant à un composé soluble appelé leuco dérivés présentant une affinité pour les fibres. Le colorant est ensuite ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Après solubilisation ils teignent le coton et la laine et conduisent à des nuances relativement ternes [10].

- Colorants réactifs de formule générale  $S-R-P-X$  contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Ils ont la propriété de se fixer sur les fibres cellulosiques en réagissant avec les groupements hydroxyles de la cellulose. Ils teignent le coton et éventuellement la laine et les polyamides [12].

- Colorants dispersifs : généralement utilisés pour teindre les fibres synthétiques et ne contiennent pas de groupements solubilisant.

- Colorants basiques ou cationiques : ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van der Waals.... Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques. La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme  $ArN^+RX^-$ , avec R- radical alkyl,  $X= Cl^-$  ou  $CH_3SO_4^-$ , Ar : radical phényle.



### I-2.3.3. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisser (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [13].

Les colorants acides ou anioniques ils sont soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine, soie) et quel que fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [13].

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les fibres se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [13].

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

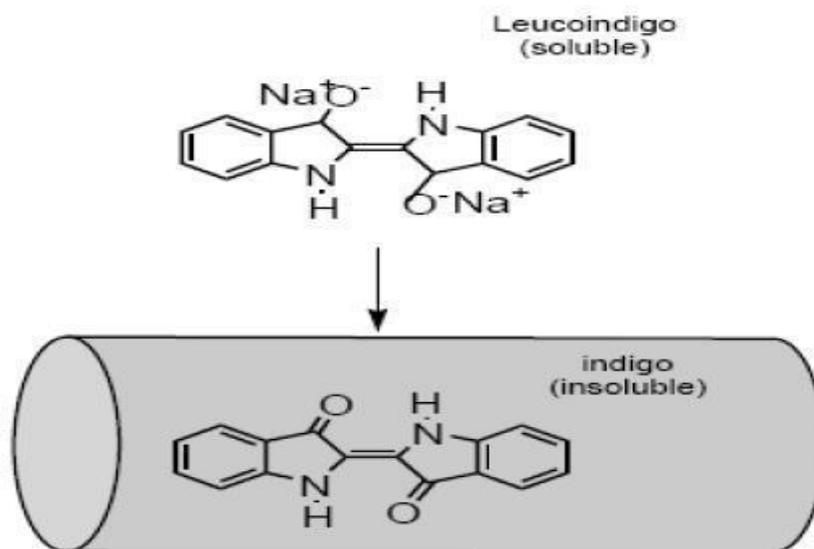


Figure. I.1. structure moléculaire d'un colorant de cuve.

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

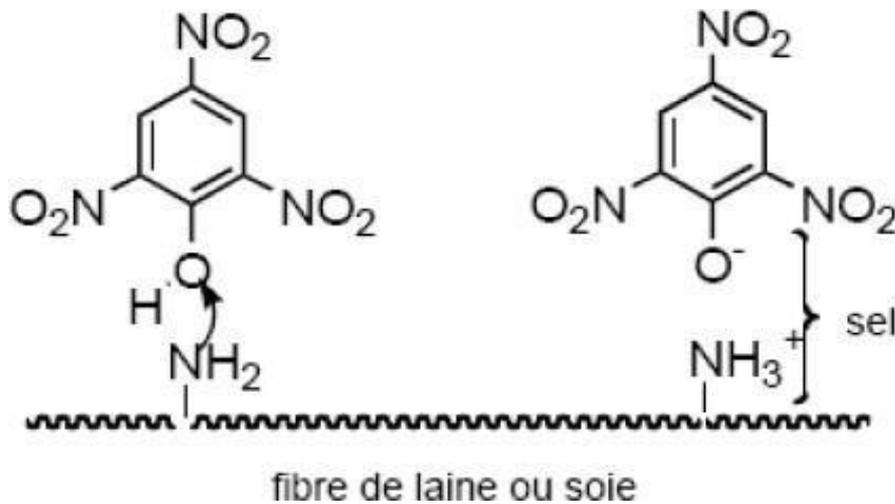


Figure. I.2. structure moléculaire d'un colorant direct.

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.

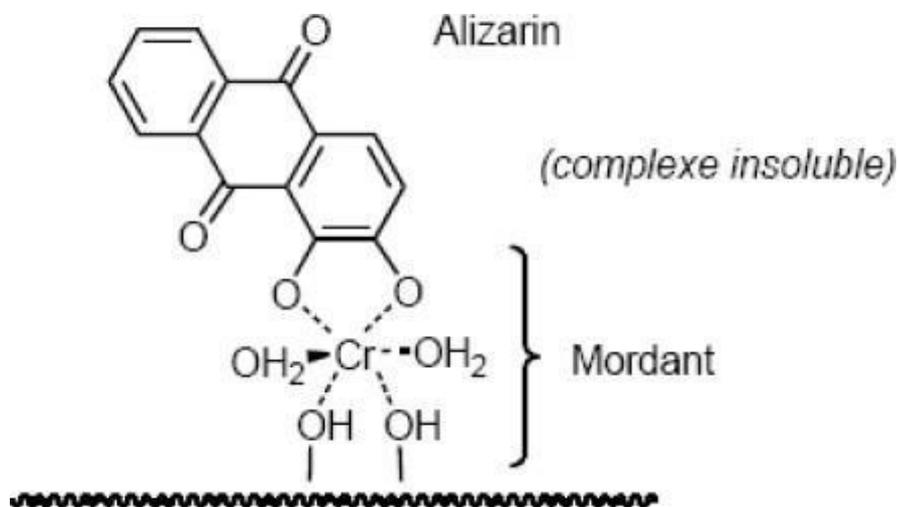


Figure. I.3. structure moléculaire d'un colorant mordant

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [14].

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulent.

Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de couplage entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [13].

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

### **I-2.4 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. 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 [15]. Une étude réalisée sur le recoupement 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 [16]. 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. Cette toxicité est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes en particulier le chlore [17]. Par ailleurs l'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures [18]. L'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg.L<sup>-1</sup> en colorant azoïque dans l'eau potable. La figure I.1 montre à titre d'exemple un cancer de la peau dû à un colorant azoïque le rouge basique 46 [19].



Figure I.4 : inflammation de la peau des pieds à cause le contact avec un colorant [21]

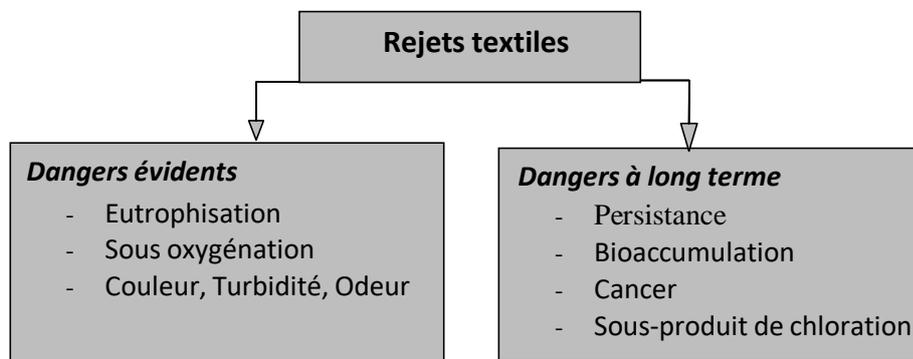


Figure. I.5. Dangers des rejets textiles

### I -3 .TRAITEMENTS DES EAUX :

#### I -3.1.Traitements Physiques

S'il est établi que des polluants physiques sont présents dans une eau usée, les méthodes de traitement physique devraient être prises en considération. Ces méthodes sont généralisées comme suit [20]:

- Égalisation du liquide.
- Séparation solide/liquide.
- Séparation liquide/liquide.
- Mélange gaz/liquide.
- Mélange liquide/liquide.
- Mélange solide/liquide.
- Contrôle de la température.

Le traitement physique peut également être utilisé avant un traitement chimique ou biologique pour éliminer un constituant qui pourrait causer des problèmes lors d'un traitement ultérieur [22].

### **I.3.2. Traitements Biologiques :**

Les types de traitement biologique les plus courants sont [20]:

- Le traitement biologique anaérobique.
- Le traitement biologique anaérobique.
- Le traitement biologique anoxique.
- La microbiologie.

### **I.3.3. Traitements Chimiques :**

- En général, le traitement chimique est utilisé lorsqu'un polluant dans les eaux usées doit être modifié ou manipulé chimiquement afin de réduire la concentration du polluant dans les effluents .Les plus courants types de traitement chimique est [20]:
- Le contrôle du pH.
- L'oxydation/réduction chimique.
- La précipitation des métaux.
- La coagulation/floculation.
- Le décapage.
- L'adsorption.

## **I-4. LES ADSORBANTS**

### **I-4.1. Définition**

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité. [21] Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière. [22]

### **I-4.2. Principales applications:**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines.[23].

- 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.
- 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...).

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 : un faible coût dynamique et une mise en œuvre simple.

**I-4.3. Principaux types d'adsorbants**

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau I-3.

**Tableau I-3:** caractéristiques des principaux adsorbants industriels [24].

<b>adsorbant</b>	<b>Surface spécifique (<i>m</i><sup>2</sup>. <i>g</i><sup>-1</sup>)</b>	<b>Taille des pores (nm)</b>	<b>Porosité interne</b>
<b>Charbon actif</b>	<b>400 à 2000</b>	<b>1.0 à 4.0</b>	<b>0.4 à 0.8</b>
<b>zéolithes</b>	<b>500 à 800</b>	<b>0.3 à 0.8</b>	<b>0.3 à 0.4</b>
<b>Gels de silice</b>	<b>600 à 800</b>	<b>2.0 à 6.0</b>	<b>0.4 à 0.5</b>
<b>Alumines activées</b>	<b>200 à 400</b>	<b>1.0 à 6.0</b>	<b>0.3 à 0.6</b>

**I -4.3.1. Silicagel**

Le silicagel est disponible dans le commerce sous forme d'un matériau en poudre ou en granulés de tailles différentes, ce matériau peut être représenté par la formule (SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O).Il est amorphe et fortement poreux; les pores ayant un diamètre moyen de 40Å. Il a la capacité d'adsorption d'eau la plus élevée (40 kg H<sub>2</sub>O/100 kg silicagel). Il permet d'avoir un point de rosée de-60°C (10 ppm vH<sub>2</sub>O).

**I -4.3.2. Alumine activée**

L'alumine active est une forme amorphe, poreuse et partiellement hydratée de l'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ) sa capacité d'adsorption est inférieure à celle du silicagel, et elle permet d'avoir un point de rosée de  $-75^{\circ}C$  (1ppm v H<sub>2</sub>O).

**I-4.3.3. Charbon actif**

Les charbons actifs sont des bons adsorbants pour les hydrocarbures et les matières organiques en général ; Sa chimie de surface et ses remarquables propriétés d'adsorption lui permet de trouver des applications dans différents domaines tel que la décoloration et la purification des liquides, la récupération des solvants, l'adsorption des polluants ou encore la séparation des gaz. Cet adsorbant peut être préparé à partir d'un certain nombre de matières premières, son traitement s'effectue thermiquement en absence d'air. Les charbons actifs sont disponibles sous formes de granules. Et ils sont régénérés à une température qui ne doit pas dépasser les  $150^{\circ}C$ .

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu m$  de dimension, soit sous forme de grain. Il possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact. [25].

**I-4.3.4. Les argiles**

L'argile design un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieur de  $2\mu m$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la décomposition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz.... Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Les argiles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à divers propriétés physico-chimiques comme la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, les argiles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires.[26]

**I-5.1. PRODUCTION ET ACTIVATION DU CHARBON**

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée ( $700-1500 m^2/g$ ) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles.

Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [27,28]:

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc.
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

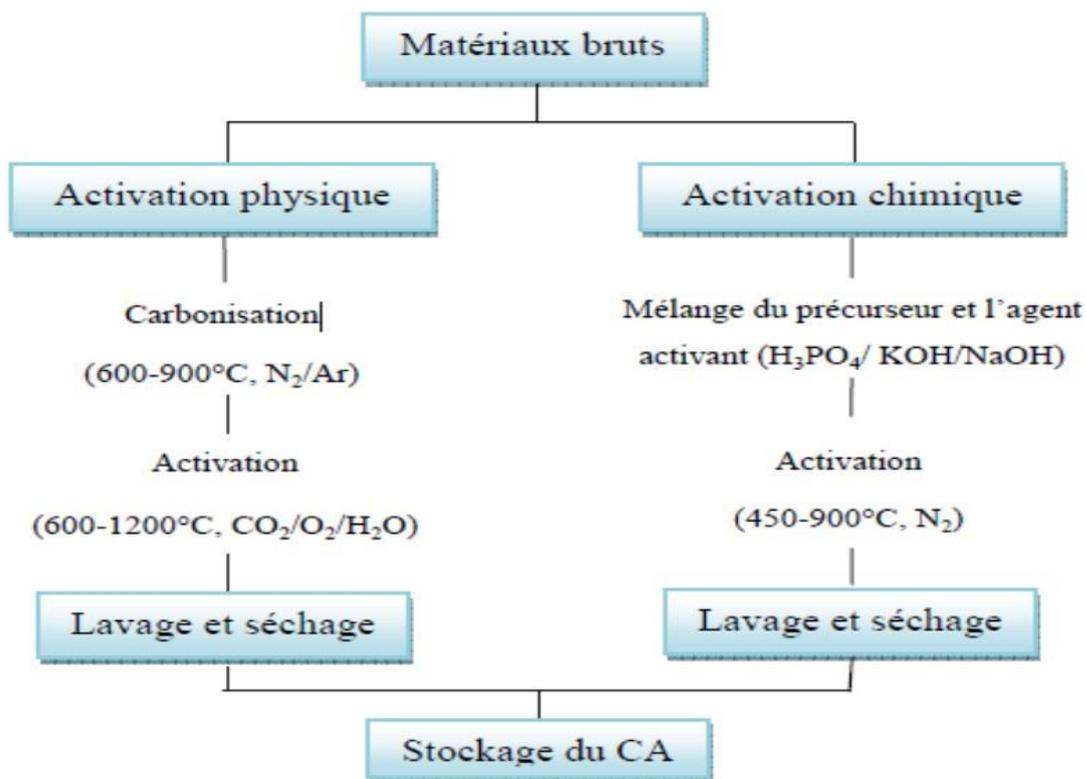


Fig. I.6. Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [29].

### I-5.2. 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 I.7**). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition de 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 [30]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [31,32].

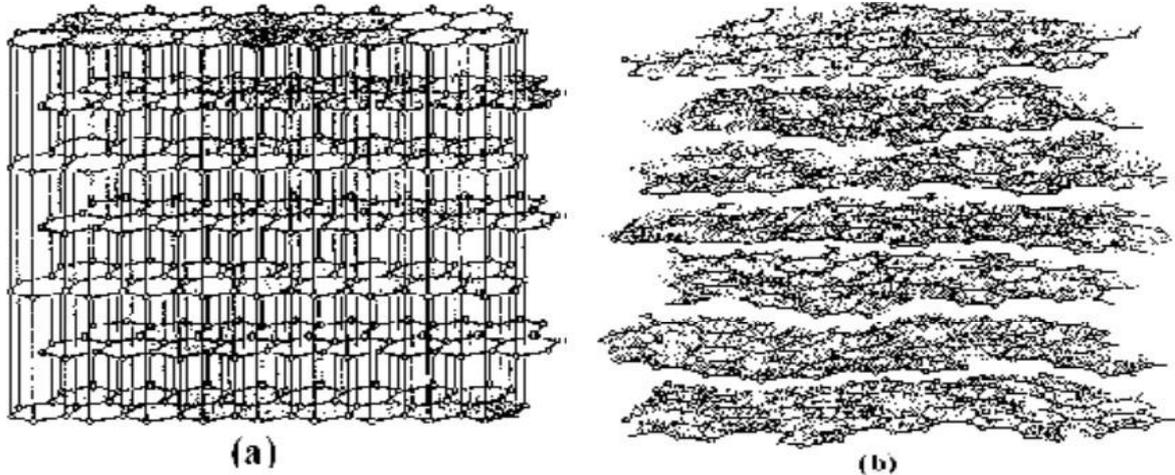


Figure I.7: Structure cristalline: (a) graphite ; (b) charbon actif [27].

### I-5.3. 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. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [31,32]. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type L), soit les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones .

### I-5.4. Applications des charbons actifs dans le domaine de l'adsorption

Le charbon actif est très utilisé dans le domaine de l'adsorption :

Ses différentes caractéristiques peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. Il est utilisé comme matériau adsorbant dans les usines de préparation de l'eau potable. De nombreuses études ont montré que le charbon actif est efficace pour éliminer différents types de polluants dans une eau à traiter, tels que le phénol [33], le naphthalène [34], le parachlorophénol [35], l'ibuprofène [36], les colorants tels que la tyrosine [37] et le bleu de méthylène [38] et les composés inorganiques tels que les métaux lourds [39-40].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se

trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbant, ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau qui n'intervient surtout au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaire industrielles.

En plus de son utilisation en milieu aqueux, le charbon actif est fréquemment utilisé pour le traitement d'air chargé en composés organiques volatils. On peut citer la récupération du toluène en héliogravure ou du perchloréthylène dans les secteurs du dégraissage et du nettoyage à sec. Son utilisation dans le traitement des gaz vise l'élimination des gaz nocifs comme les gaz soufrés (H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>) et les gaz nitrés (NH<sub>3</sub> et NO<sub>2</sub>) dégagés par les industries polluantes.

Le charbon actif a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles [41-42], d'oxydes métalliques [43-44] ou bimétalliques [45].

Le charbon actif peut agir aussi en tant que catalyseur : sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage [46]. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les méso pores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de réaction à travers le lit catalytique.[47]

## CONCLUSION

La pollution de l'eau est la contamination de l'eau par des produits synthétiques ou naturels de différentes sources. Plusieurs méthodes et technologies de traitement et d'épuration des eaux usées ont fait l'objet de discussions approfondies dont le plus utilisé est *l'adsorption*.

## REFERENCES

- [1] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives* 6 (1999) 907–938.
- [2] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 22(2003) 685–696.
- [3] A.B. Petriciolet, D.I.M. Castillo & H.E.R. Àvila. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Ed. Springer International Publishing AG. Switzerland. 2017
- [4] Daniel FUES, ‘COLORANTS’, *Encyclopædia Universalis* [en ligne], consulté le 6 mars 2021. URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>
- [5] *Encyclopédie Universalis III.*, 1997.
- [6] Allen S.J., Koumanova J., 2005, *Chem, Technol, metall* 3, 175-192
- [7] Benathmane, M., *Memoire de Magister, Université Mentouri Constantine* (2005).
- [8] *Encyclopaedia universalis*, 2003.
- [9] Donzé, J. J., 1988, *Colorants textiles. Technique de l'ingénieur*, K350.
- [10] Marcincin A., Kostialova A., Kristofic M., 1998, *Vlaknaatextile (fibres and textiles)*, 210-222.
- [11] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azodyes*, 2000.
- [12] Zawlotzki Guivarch E., 2004, *Thèse doctorat, université de Marne-la-vallée.*
- [13]. Pagga, U., Brown, D., ‘The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests’, *Chemosphere*, V.15, n°4, (1986), 479-491.
- [14] M. Dogan, M. Alkan, *Chemosphere* 50 (2003) 517-528.

- [15] Z. Akzo, Biochem. Eng. J. 7 (2001) 79-84.
- [16] HEMSASSABRINA, ‘ ‘ contribution à l’étude de la décoloration des eaux sur grignons d’olives valorisés. Etude dynamique mémoire de magister, Université M’hamed bougara boumerdes, 2008.
- [17] Vig, A., Sirbiladze, K., Nagy, H.J., Aranyoqi, P., Rusznak, I., Sallay, P., 2007. Dyes and pigments, 72, 16-22.
- [18] Singh D.K., Srisvatava B., 2001, Carbon, Indian J, Chem, Technol 8, 133-139;
- [19] FU Y., Viraraghavan T., 2001, Bioresource Technology 79, pp. 251-262.
- [20] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998.
- [21] Shivaji S., Ranyana S., Roy D., 2004, Aquatic toxicology 66, 319-329.
- [22] Opie J., Lee A., Frowen K., 2003, Contact Dermatitis; 49: 297-303.
- [23] E. Robert Alley. Water Quality Control Handbook. 2nd ed. McGraw-Hill Companies. USA. 2007.
- [24] S. MOREAU, (2003) “L’adsorption et l’environnement .” ENS.
- [25] A. NEFZAOUI, (1987) “Contribution à la rentabilité de l’oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits “OLIVAE IV Tunisie.
- [26] Yassine BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l’adsorption de l’arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, l’UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis 28 octobre 2016
- [27] J. Rodier, Mémento, technique de l’eau. 9<sup>ème</sup> Edition, 520, 19
- [28] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l’ingénieur, (2007) J 2 730
- [29] Rachidi M. H. (1994). Etude de l’adsorption de l’Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA.
- [30] J. DeLaat, Contribution à l’étude du mode de l’élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d’adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Poitiers, 1988.

- [31]-M.Smisek ,S.Cerney ,J. Chem. Soc.,45,89-246, Amesterdam,1970.
- [32]-J.T.Cookson, Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorptionon activated carbon, Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush.F ;Ann Arbor science, ,USA, 210-238,1978.
- [33]-J. S Matson and H. B. Mark, Activated carbon, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 123-140, 1971.
- [34]-V. L. Snoyink and Weber W. J., J. Environ Sci.Tech., 1, 228-234, 1967.
- [35]R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, N. Paxeus, Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin, Journal of Hazardous Materials122(2005) 243–250.
- [36] M.L. Wilde, S. Montipo´, A.F. Martins, Degradation of b-blockers in hospital wastewater by means of ozonation and Fe<sup>2+</sup>/ozonation, water research 48 (2014) 280-295.
- [37] G.G. Stavropoulos, P. Samaras, G.P. Sakellaropoulos, Journal of hazardous materials 151(2008) 414-421.
- [38] B. Cabal, T. Budinova, C.O. Ania, B. Tsyntsarski, J.B. Parra, B. Petrova, Journal of hazardous materials 161 (2009) 1150–1156.
- [39] X.L. Hao, X.W. Zhang, L.C. Lei, Carbon47(2009) 153-161.
- [40] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, Carbon 45 (2007) 1979–1988.
- [41] F. Bouchemal, S. Achour, Essais d’adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre, Larhyss Journal 6 (2007) 81-89.
- [42] S. Karagoz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem , Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222.
- [43] Z-S. Liu, J-Y. Chen, Y-H. Peng, Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal, Journal of Hazardous Materials 256–257 (2013) 49–55.
- [44] H. Tamai, U. Nobuaki, H. Yasuda, Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity, Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 10–13.

- [45] H-H. Tseng, M-Y. Wey, Y-S. Liang, K-H. Chen, Catalytic removal of SO<sub>2</sub>, NO and HCl from incineration flue gas over activated carbon supported metal oxides, *Carbon* 41 (2003) 1079–1085.
- [46] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts, *Carbon* 48 (2010) 4547–4555.
- [47] A. ErhanAksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon I. The effects of support modification and impregnation strategy, *Applied Catalysis A: General* 192 (2000) 29–42.

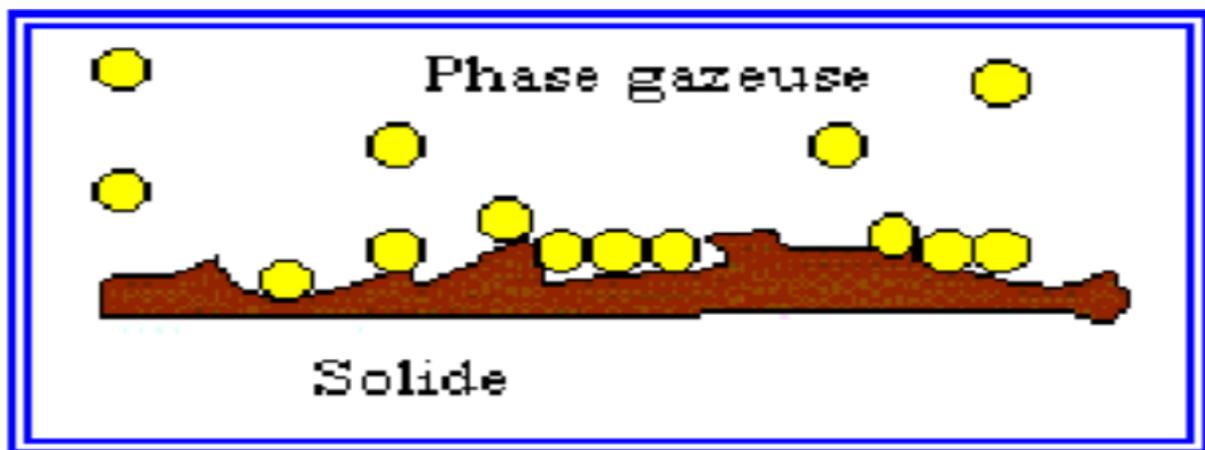
# *Chapitre 02*

## *L'adsorption*

## INTRODUCTION

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases: gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges. Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le terme de «surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux, à laquelle s'ajoute, pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores accessibles aux molécules de la phase gazeuse ou liquide.

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. [1].



**Figure I.1:** Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. [1].

### II.1. 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 [2].

**II.1.1. Adsorption chimique**

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 Kcal/mol.[3]. D'après WEBER [4], l'adsorption chimique ne concerne qu'une fraction très petite de la surface intra particulaire totale du charbon.

**II.1.1.1. Les caractères de 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.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [5].

**II.1.2. 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 (figure II.2).

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 [5].

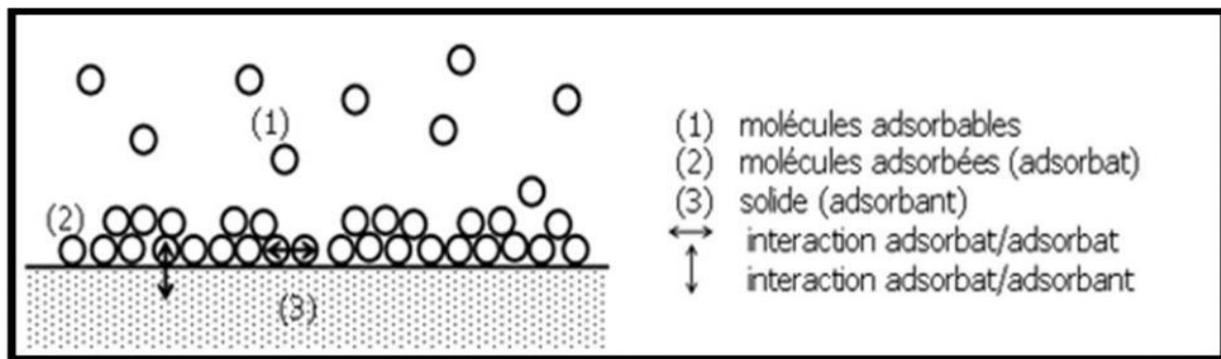


Figure. II.2 : Schéma de l'adsorption physique [5].

## II.2. LES ISOTHERMES DE SORPTION

L'isotherme de sorption consiste en la mise en contact pendant un temps déterminé par cinétique, dans différents flacons, des masses croissantes du matériau adsorbant avec un volume constant d'une solution de cations métalliques de concentration connue [6].

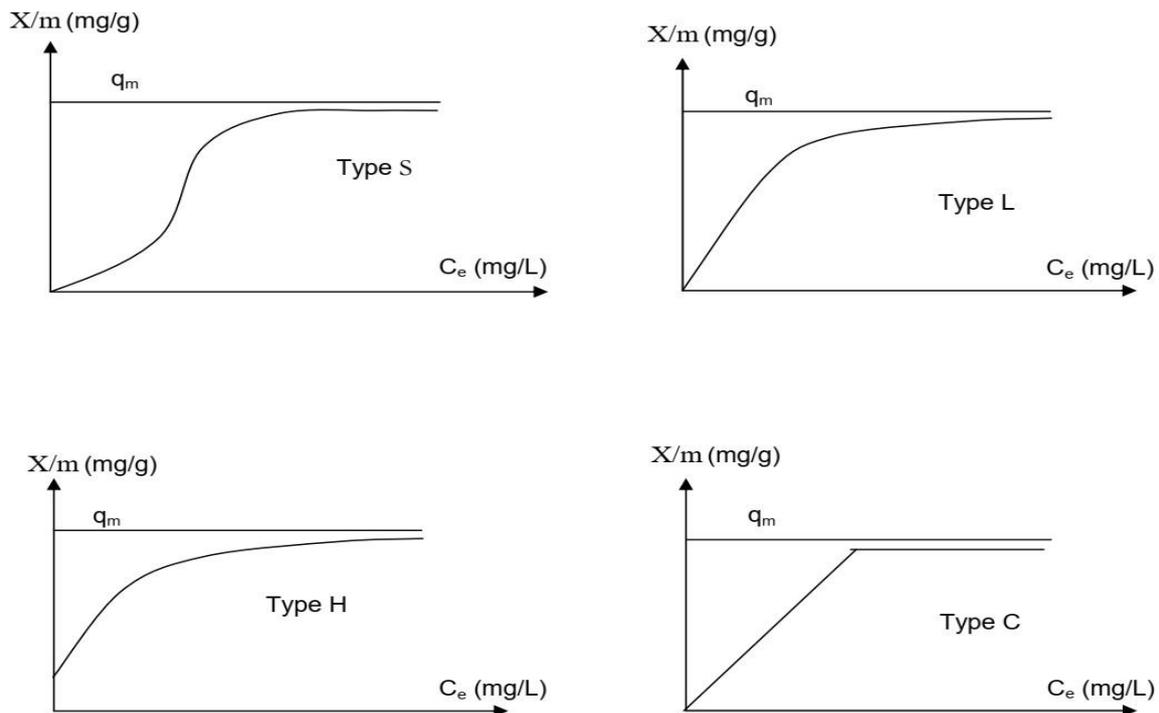
Il est également possible de prendre une masse constante de matériau et de faire varier la concentration de l'adsorbant dans les différents flacons [7].

Alors que la première méthode nécessite un seul dosage de la concentration initiale et la seconde impose le dosage de plusieurs concentrations initiales et de mesurer des masses identiques de matériau.

Après dosage des concentrations résiduelles, l'isotherme représente la quantité de l'adsorbat fixé par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle de l'adsorbant en solution.

### II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoidale), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). Figure. II.3 présente cette classification.



**Figure II.3 :** Les isothermes d'adsorption en phase liquide [11].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

#### a- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [12].

#### b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

### c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [12].

### d-Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [12].

## II.3. MODELES DES ISOTHERMES

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ... ) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) [10].

### II.3.1. le modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse.

Langmuir postule que la masse du gaz adsorbée par unité de surface tend vers limite, lorsque la pression du gaz devient grande. Dans ces conditions, le solide est recouvert d'une couche mono moléculaire de gaz (Figure II-4).

A une température constante, la quantité adsorbée  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation : [11].

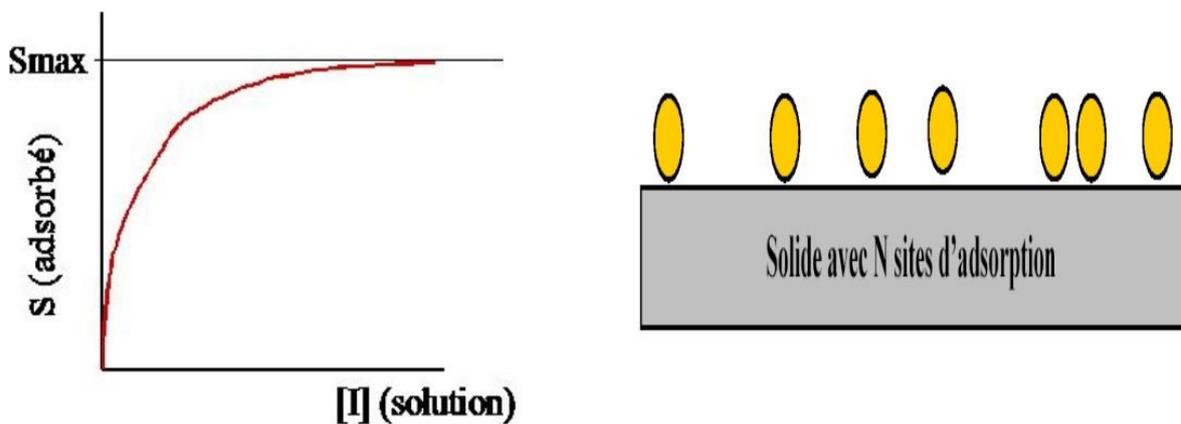
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m KL} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (1)$$

$q_e$  ; quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant en (mg/g).

$q_m$  ; capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'unem monocouche.

$C_e$  ; concentration à l'équilibre après adsorption.

$kL$  ; Constante d'équilibre d'adsorption.



**Figure II-4** : Isotherme et Modélisation de l'adsorption selon Langmuir [12].

De cette courbe, la capacité maximale d'adsorption, peut se formuler comme suit :

$$S = \frac{S_{\max} k[I]}{1+K[I]} \quad (2)$$

Où  $S$ : Capacité d'adsorption(à l'équilibre) (mg/g) ou(m mole/g).

$S_{\max}$ : Capacité ultime d'adsorption formant la couche mono moléculaire.

$K$  : Constante d'équilibre d'adsorption.

$[I]$  : Concentration de l'espèce I à l'équilibre.

A ce modèle l'adsorption est localisée sur des sites bien définis qui possèdent la même énergie, les molécules adsorbées n'ont pas d'interaction entre elles.

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure I.5)

### II.3.2. Modèle de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle se présente sous la forme :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

$q_e$ : Quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné. (Freundlich, 1906). [13].

L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servent de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche et ainsi de suite (Figure. II-5)

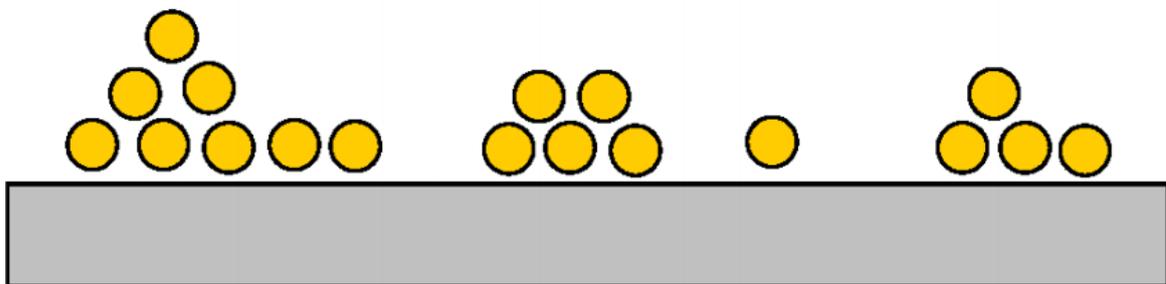


Figure II-5 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. (Freundlich, 1906). [13].

### II.4. FACTEURS INFLUENÇANT L'ADSORPTION

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont Concurrentielles.

Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

### II.4.1. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées.

### II.4.2. Natures de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

### II.4.3. Natures de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue.

### II.4.4 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface, dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide, c'est le cas par exemple de l'adsorption des acides gras de formule générale  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$  dans un solvant organique adsorbé sur certains métaux comme le platine, l'orientation est verticale et l'aire moléculaire de l'acide est  $20.5 \text{ \AA}^2$  par contre sur le noir de carbone la molécule d'acide gras s'oriente à plat  $114 \text{ \AA}^2$ , dans les deux cas on obtient une isotherme de type H.

### II.4.5. Surface spécifique

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

[14,15].

## II.5. CINÉTIQUES D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [16].

L'étude cinétique de processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide.

La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides. [17], [18].

### II.5.1. Modèle du pseudo-premier ordre

Les molécules d'adsorption à partir d'une phase liquide à une phase solide peuvent être considérées comme un procédé réversible avec l'équilibre étant établi entre la solution et la phase solide.

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

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_t - q_e) \dots \dots (3)$$

Où:

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre.

$t$  : est le temps (en **min**).

$k_1$  : est la constante de vitesse d'adsorption (en **g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (3) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_t - k_1 \cdot t \dots \dots (4)$$

### II.5.2. Modèle du pseudo-second

Le modèle pseudo deuxième ordre suppose que la capacité d'adsorption est Proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat.

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

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots \dots (5)$$

Où:

$q_e$  et  $q_t$  représentent respectivement la capacité d'adsorption (en **mg/g**) à l'équilibre.

$t$ : est le temps (en min).

$k_2$  : est la constante de vitesse d'adsorption (en **g/mg.min**).

Après intégration de l'équation (5) et application des conditions aux limites, on obtient la forme intégrée suivante:

$$\frac{1}{qt} = + \frac{1}{K_2 \cdot q^2} + \frac{t}{qe} \quad (6)$$

### II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra-particulaire:

$$q = k_d \cdot t^{1/2} + c \dots (7)$$

Où:

$k_d$ : constante de la vitesse de la diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ).

$c$ : constante.

## II.6. MECANISME D'ADSORPTION

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux à potabiliser et des eaux usées.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes (figure II.6). [19].

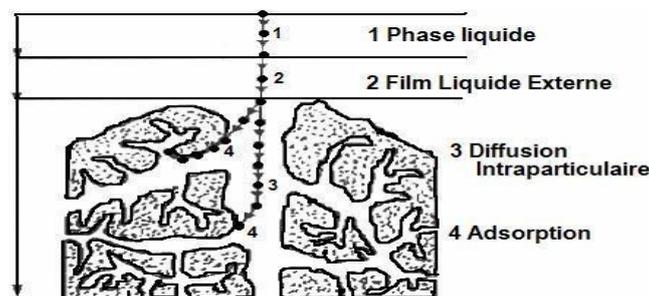


Figure II.6 : mécanisme d'adsorption [19].

- Première étape : transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Deuxième étape : transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
- Troisième étape : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- Quatrième étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

**CONCLUSION**

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, en corps pur et en mélange. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption.

## REFERENCE

- [1]-M. Cole, C.R.A.Paris, 272D, 1216-1218 ,1971.
- [2] C.E. Chitour, physico-chimie des surfaces, volume 2, Les interfaces gaz-solide et liquide solide, Édition O.P.U.Alger. (1992).
- [3]-R.N.Young,R.Galven-Cloutier,P. Wity ,Cana. Geot.J., 25, 33-45, 1993.
- [4]-W. J. Weber., B. M. Vanvielt., Ann. Arbor. Sci. Publ., Ann. Arbor., 1, 15, 1980
- [5] E. Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) 364-366
- [6] K. KECILI, H. HABAROU, H.SUTY, J.CROUÉ, M.PONTIÉ , Approche analytique intégrée du colmatage de membranes MF–UF par les matières organiques naturelles (MON), Partie 1 : Caractérisations in situ et modèles de colmatage , Comptes Rendus Chimie, Vol. 9 (9), 1178 1191, 2006.
- [7] P.Czermak, D.L.Grzenia, A.Wolf, J.O.Carlson, R.Specht, B. Han, S. R.Wickramasinghe , Purification of the densonucleosis virus by tangential flow ultrafiltration and by ion exchange membranes, Desalination, Vol. 224 (1-3,15), 23-27, 2008.
- [8] R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [9] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [10] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [11]-I. Langmuir,modelisation of adsorption,Phys. Rev., 6,1361-1403,1915. LANGMUIR., (1916). Modelisation of Adsorption, Phy Rev, Vol 6, p.79-80.

- [12] Braz, J. Chem. Eng. vol.26 no.2 São Paulo Apr.2009.
- [13]-H.Freundlich, An adsorption in solutions, Phys.Chem., 8, 89-146,1906.  
FREUNDLICH H ., (1906). An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56,  
p385-471.
- [14]-W.W.Echenfelder, technique de documentation,26-125,Paris,1982.
- [15]-B.Adams, H.C.Thomas, Am.Chem.Soc., 8 ,79-86,1944.
- [16]D. Guignard. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. EditionEyrolles.Paris.1992.
- [17]L. Mohamed et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monozycliques sur la polyaniline.J
- [18] Gerçel,Ozgületal. Préparation of activated carbon from a renewable bioplastic of Euphorbia rigidula by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions. Applied surface science 253 114843-4852.2007.
- [19] Weber W.J., Vanvliet B.M., Ed. I.H. Suffet , M.J. Mc Guire I.

# *Téchnique Expérimentale*

# *Chapitre 03*

## *Mode Opérateur*

## INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré au mode opératoire suivi pendant notre étude. Notre étude est basée sur deux systèmes : le premier système sur le charbon actif, il touche la préparation du charbon actif à partir de noyaux des dattes, ses caractérisations par MEB, IR et pHpcn.

Dans le deuxième système sur le colorant utilisé CIR Red 141, nous avons touché ses caractères.

A la fin de ce chapitre, nous avons détaillé le protocole expérimental et le mode opératoire suivi dans notre travail.

## III.1 PRODUITS ET METHODES

### III.1.1 Produits

#### III.1.1.1 Précurseur

Dans le but d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux, nous avons amenés à préparer un charbon actif à base de noyaux des dates (Figure III.1).



*Figure III.1 : noyaux des dates*

Le choix de ce déchet végétal, peu coûteux, nous a été dicté par sa disponibilité en, sa masse varie en fonction de la variété et des effets de l'environnement, en général elle représente

environ 80% de la masse totale du fruit [1].

### **III.1.1.2 Agent chimique d'activation**

Le choix de l'acide sulfurique est dû au fait que cet agent chimique conduit à une distribution poreuse très étendue et est généralement utilisé pour des précurseurs lignocellulosiques [2,3] Le traitement à l'acide sulfurique permet d'accélérer la pyrolyse du précurseur à des températures plus basse que celles utilisées lors de la pyrolyse directe du précurseur seul. Par son caractère acide, il intervient comme catalyseur de déshydratation du bois. Il peut également être promoteur de séparation entre la cellulose et la lignine et agent de déshydratation des unités de la cellulose [4].

## **III.1.2. METHODES**

### **III.1.2.1 Préparation préliminaire du précurseur**

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenu un traitement physicochimique, sur la base des données bibliographiques [5].

Une fois débarrassés de la pulpe (épicarpe et mésocarpe) qui retiennent les noyaux des dates, ces derniers sont lavés plusieurs fois à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, ensuite séchés à l'étuve à 105° pendant 24h puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

### **III.1.2.2 Pyrolyse :**

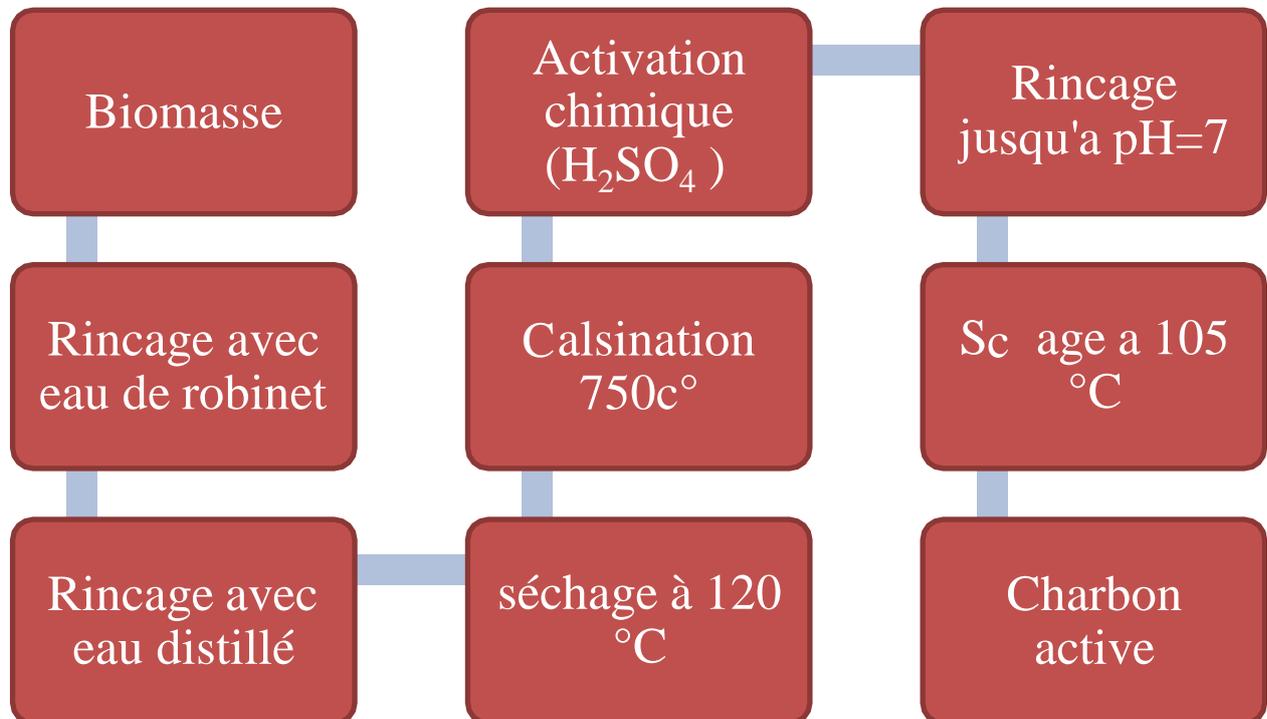
La pyrolyse des noyaux des dates traités à l'acide sulfurique et non traités a été réalisée dans un four électrique (four nabertherm, 30-3000 °c) équipé d'un programmateur régulateur de température.

La pyrolyse des noyaux des dates est effectuée en portant le précurseur de la température ambiante à la température finale de pyrolyse avec une montée linéaire de température de 10°C min<sup>-1</sup> et maintenu pendant un temps (t) à la température de pyrolyse, puis refroidi à l'air libre jusqu'à température ambiante.

Les échantillons pyrolysés sont lavés à l'eau distillée bouillante, effectué sur le filtrat soit négatif, puis séchés dans une étuve réglée à 105 °C pendant 24 heures. Après broyage et tamisage des échantillons.

### III.1.2.3 Activation chimique

Le traitement de 20 g du précurseur avec une solution d'acide sulfurique 60 g (50%) avec l'ajout de 100 ml d'eau distillé. La durée d'activation est comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension atteint  $100 \pm 2^\circ\text{C}$ .



*Figure III.3 : schéma de préparation de charbon actif*

### III.1.2.1 UltraViolet

Le principal atout du spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 est probablement sa résolution de 1 nm pour la bande passante spectrale en mode balayage (qui peut être inférieure d'un ordre de grandeur à un réglage de longueur d'onde fixe). Une telle précision de longueur d'onde se traduit par une résolution plus élevée et une lecture plus claire des spectres d'absorbance par rapport aux autres instruments de la même catégorie. La large plage de longueurs d'onde (190 à 1100 nm) et la plage photométrique (Abs - 0,5 à +3,0) rendent ce spectrophotomètre idéal pour de nombreux types de tests nécessitant une excitation UV/VIS. La fiabilité du spectrophotomètre UV-1700 découle également d'une belle précision et répétabilité photométriques ( $\pm 0,002$  et  $\pm 0,001$ , respectivement, à 0,5 ABS comme déclaré par Shimadzu). Il convient de mentionner que les optiques à double faisceau sont liées à des supports de cuvette doubles ; cela permet une soustraction de fond en temps réel. Alternativement, la ligne de base peut être soustraite sur la base d'un ordinateur. Tout cela dans un spectrophotomètre mesurant 550 x 470 x 380 mm et pesant 17 kg. Le spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 est compatible PC, mais il n'est pas piloté par PC et il possède son propre écran LCD et ses propres touches de fonction.[6]



*Figure III.2 : appareil UV (Shimadzu UV-1700)*

## III.2 SYSTEME ETUDIE

### III.2.1 Charbon actif

Le charbon actif utilisé est obtenu à partir des noyaux des dates pyrolysés à 750°C pendant 2 heures puis activés durant 24 heures avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration de 50 %.

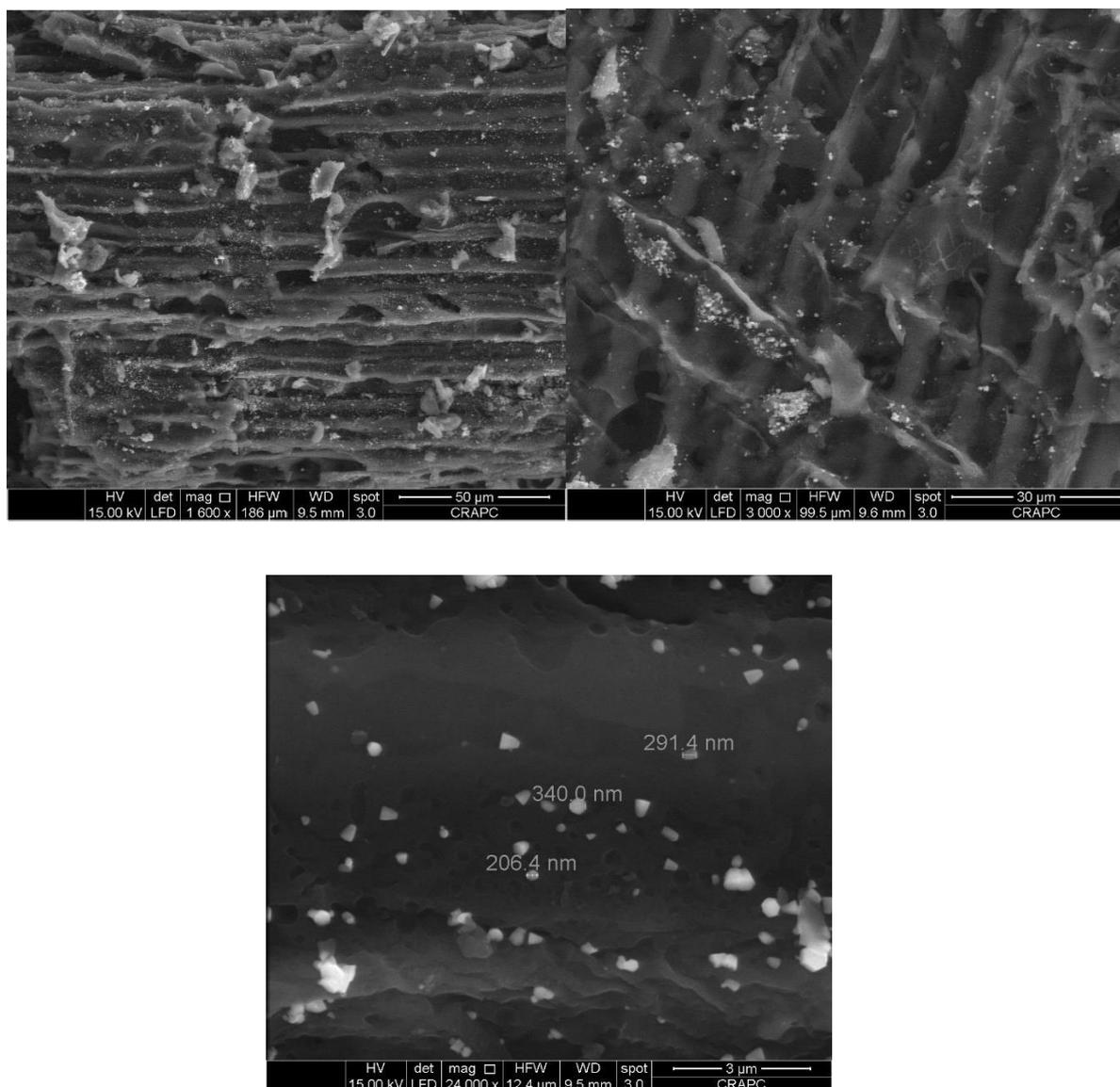
#### III.2.1.1 Caractérisations du charbon actif

##### III.2.1.1.1 Caractéristiques Par MEB

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 a été réalisée à l'aide d'un appareil de type 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 III.4 ) montrent une porosité très développée sur toute la surfacede l'échantillon avec une certaine hétérogénéité. Ce résultat est similaire à celui trouvé par **Baccar et al, (2010)[7]**. Par ailleurs, les figures montrent que l'activation a créé des pores de différentes tailles.



**Figure III.4 : Micrographie de charbon (MEB)**

## III.2.1.1.2 Caractérisations chimiques

Détermination de pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ )

Il existe un pH pour lequel le charbon actif est électriquement neutre en solution. C'est-à-dire que la somme des charges à la surface est nulle. Ce pH est appelé pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PCN}}$ ). Pour déterminer le  $\text{pH}_{\text{PCN}}$ , la méthode de la première bissectrice a été utilisée. Cette méthode consiste à préparer des solutions de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 M à des pH différents ; 3, 5, 7, 9, 11. Les valeurs des pH ont été ajustées avec un pH-mètre en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique.

Ainsi, 0,15 g de CAN ont été mis en contact avec 50 mL de chaque solution par échantillon. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 24 h. La suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH du filtrat mesuré avec un pH mètre. Ainsi, on trace la courbe  $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ . Le point d'intersection entre cette courbe et la première bissectrice donne le pH au point de charge nulle du charbon actif considéré

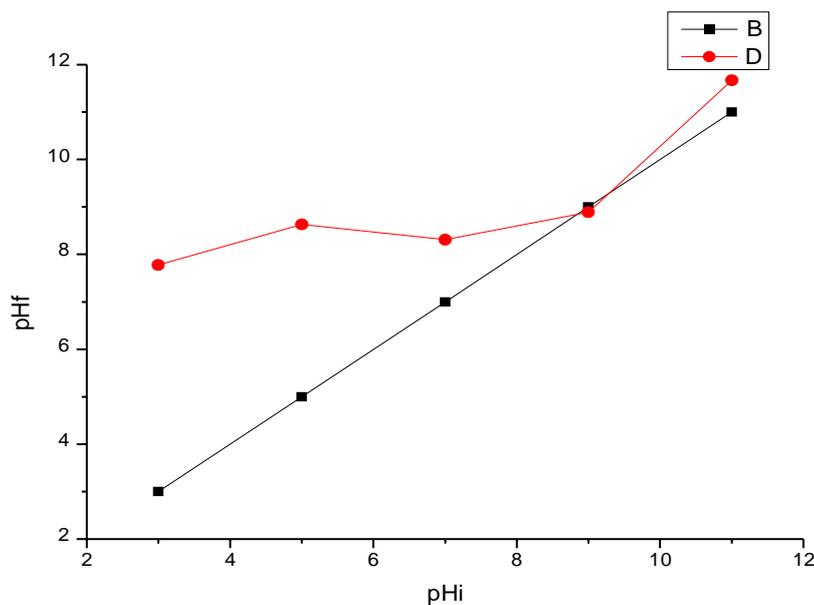


Figure III.5 : Détermination de  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  de charbon actif des noyaux des dates.

La valeur de pH au point de charge nulle de notre charbon est supérieure à la neutralité ( $\text{pH} < 7$ ). Elle est de 8.899.

### III.2.2 colorant :

Pour réaliser cette étude nous avons choisi pour nos essais un colorant textile le CI Réactive Red 141 (colorant réactif rouge CAS 61931-52-0 ;  $C_{52}H_{26}Cl_2N_{14}Na_8O_{26}S_8$  ; Masse molaire = 1773,8 g mol<sup>-1</sup>) obtenu à l'adresse auprès de la Société Textile Algérienne MEDIFIL (Algérie).

Le choix de ce polluant a été motivé d'une part par le fait qu'il est caractérisé par une faible biodégradabilité, une importante toxicité et une valeur tinctoriale assez importante [8], et d'autre part par sa propriété de s'ioniser en solution et de former un cation qui possède une grande affinité pour les surfaces d'adsorbants chargées négativement et facilite ainsi le procédé d'adsorption. [9]

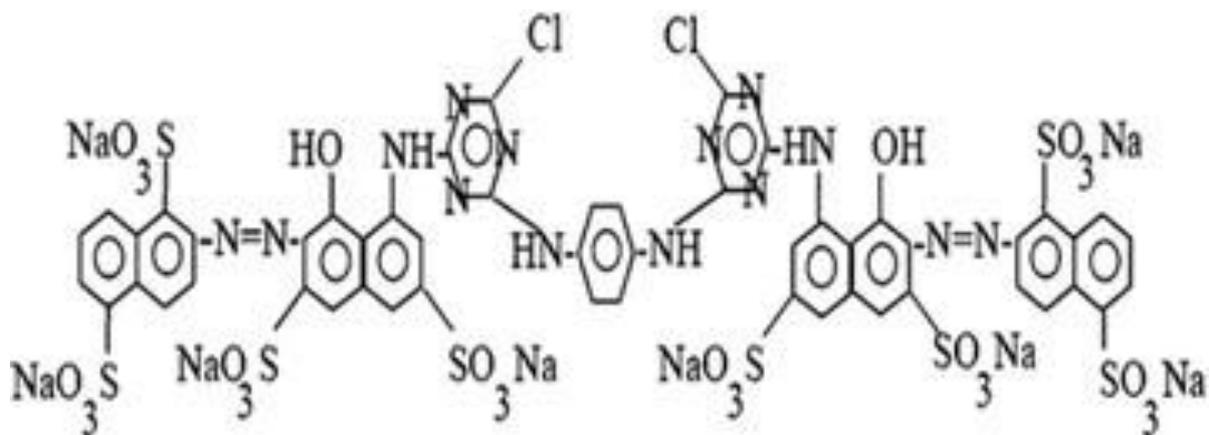


Figure III.6. colorant textile le CI Reactive Red 141

## III.3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

### III.3.1 Mode en batch

Les essais d'adsorption en batch ont été réalisés selon le protocole suivant à une température ambiante de  $20 \pm 2$  °C, une vitesse d'agitation de 200 tr min<sup>-1</sup>, les concentrations en adsorbât de ( 5 , 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg L<sup>-1</sup>) et une concentration en adsorbant de 0.15, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5 g L<sup>-1</sup> pendant un temps de 120 min. Le volume de la solution à traiter est de 100 ml. Les pH ont été fixés à 3 ; 5 ; 7 ; 9,11

sont déterminées à d'adsorption à l'aide d'un spectrophotomètre UV/visible SHIMADZU UV-1700 spectrophotomètre à une longueur d'onde fixé  $\lambda = 544 \text{ nm}$ .

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 :

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

$C_e$  et  $C_0$  étant respectivement les concentrations à l'équilibre et initiale de CIR Red 141 ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  le volume de la solution traitée (L) et  $M$  la masse de biosorbant . Le pourcentage d'élimination ( $R \%$ ) de CI R red 141 est déterminé à partir de la relation :

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

### III.3.2 le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- a) La préparation des solutions de colorants.
- b) Ajouté l'adsorbant avec les solutions.
- c) La mise en agitation (200 tour/min) à température ambiante.
- d) Prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues, après centrifugation qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- e) Analyse la concentration résiduelle par spectrophotomètre UV/visible.
- f) Les concentrations ( 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50  $\text{mg L}^{-1}$  ).
- g) Les quantités de charbon (0.15, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5  $\text{g/L}$  ).
- h) pH 3, 5, 7, 9, 11.

## REFERENCE

- [1] Jagtoyen M., Derbyshire F., 1993, Carbon 31, 185.
- [2] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi, Valorisation d'un résidu naturel ligno- cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen. (2007) 187 – 192
- [3] M. L. Sekirifa, M. Hadj -Mahammed, Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issue de noyau de dattes et un charbon actif commercial, Laboratoire d'analyses physico-chimiques Université de Ouargla, Algérie. 23 (2005) 55-59.
- [4] Maymone, B., Battaglini, A. et Tiberio M., 1961, Info. Oléicoles internationaux, n° 17. pp 65–98.
- [5] Dario Coletti, PhD Research Associate, Department of Histology and Medical Embryology, University of Rome, La Sapienza
- [6] El Hannafi N., Boumakhla M.A., Berrama T., Bendjama Z., 2008, Desalination 223, 264–268.
- [7]. Baccar et al, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, Journal of Hazardous Materials, 15 March 2009, Pages 1522-1529.
- [8] Ceyda Yaman & Gönül Gündüz, A parametric study on the decolorization and mineralization of C.I. Reactive Red 141 in water by heterogeneous Fenton-like oxidation over FeZSM-5 zeolite. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2015. .
- [9] Saleh Al Arni, Saad Ghareba, Carlo Solisio, Mauri Sergio Alves Palma, and Attilio. Methods of Reactive Red 141 Dye Decolorization, Treatment, and Removal from Industrial Wastewaters: A Critical Review (2020).

# *Chapitre 04*

## *Résultats et Discussions*

## INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pendant notre travail selon deux grandes parties :

La première partie exploite les résultats relatifs à la biosorption de *CIR red 141* sur le charbon actif de noyaux des dates en système batch.

Dans ce contexte, nous avons étudié l'influence des conditions opératoires sur le rendement d'élimination de ce colorant en mettant le point sur :

- Le temps de contact ;
- Le pH initial de la solution (3-11);
- La concentration initiale du colorant ( $5\text{mg L}^{-1}$ ,  $10\text{mg L}^{-1}$ ,  $15\text{ mg L}^{-1}$ ,  $20\text{ mg L}^{-1}$ ,  $30\text{ mg L}^{-1}$ ,  $40\text{ mg L}^{-1}$ ,  $50\text{ mg L}^{-1}$ ) ;
- La dose du biosorbant ( $0.15 - 0,5\text{ g L}^{-1}$ );
- La température du milieu ( $20^{\circ}\text{C} - 50^{\circ}\text{C}$ ) .

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 le charbon issu des noyaux des dattes 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 intraparticulaire.

## IV. ELIMINATION DES COLORANTS PAR LE PROCEDE INTEGRE

### IV.1. Application de l'adsorption :

Les tests d'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de charbon actif vis-à-vis de colorant. Ils concernent, l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption et l'effet du pH.

### IV.2. Etude paramétrique :

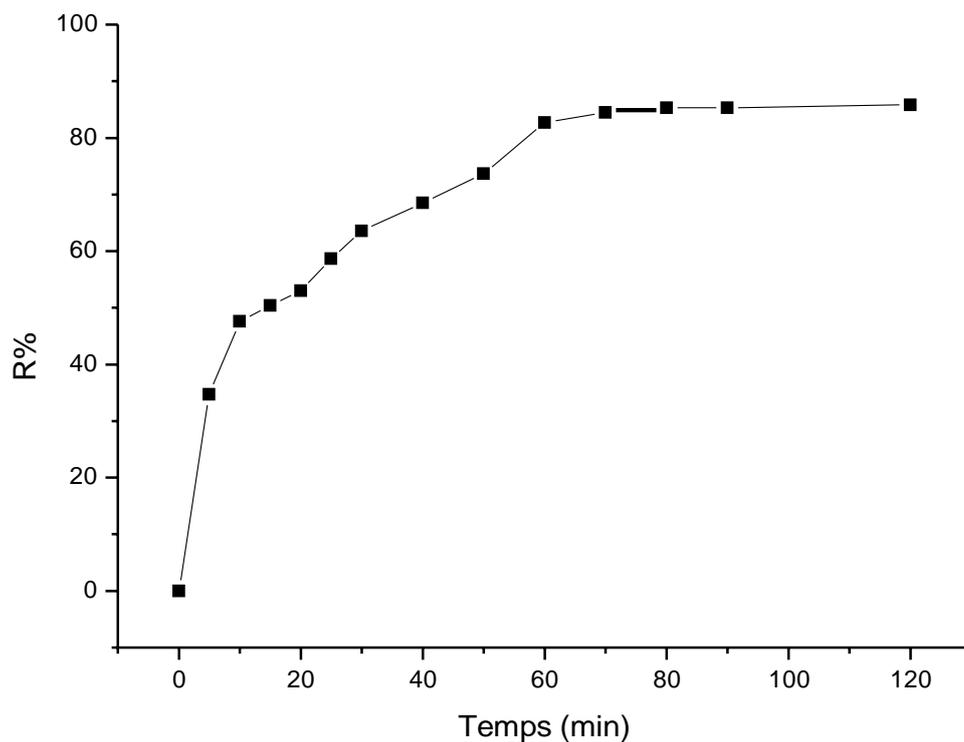
L'étude en batch de l'adsorption du colorant débute par une étude paramétrique qui consiste en un choix du système à étudier après optimisation des paramètres d'étude tels que le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la concentration en adsorbant, la température et le pH de milieu.

Les essais sont réalisés selon le même protocole expérimental décrit précédemment

#### IV.2.1. Effet du temps de contact

Une cinétique est réalisée dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique du processus d'adsorption du CIR R 141 par le charbon activé. L'expérience est réalisée dans les conditions suivantes :

- ♣ Volume de la solution à traiter 100 ml.
- ♣ Concentration de l'adsorbant  $0.25 \text{ g.L}^{-1}$ .
- ♣ Concentration initiale du polluant  $1 \text{ g.L}^{-1}$ .
- ♣ Température  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .
- ♣ Vitesse d'agitation  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ .
- ♣ pH du milieu 3.



**Figure IV.1** : Effet du temps de contact sur l'adsorption du CIR Red 141 par le CAN

figure IV.1 représentant l'évolution du rendement d'élimination du colorant par le

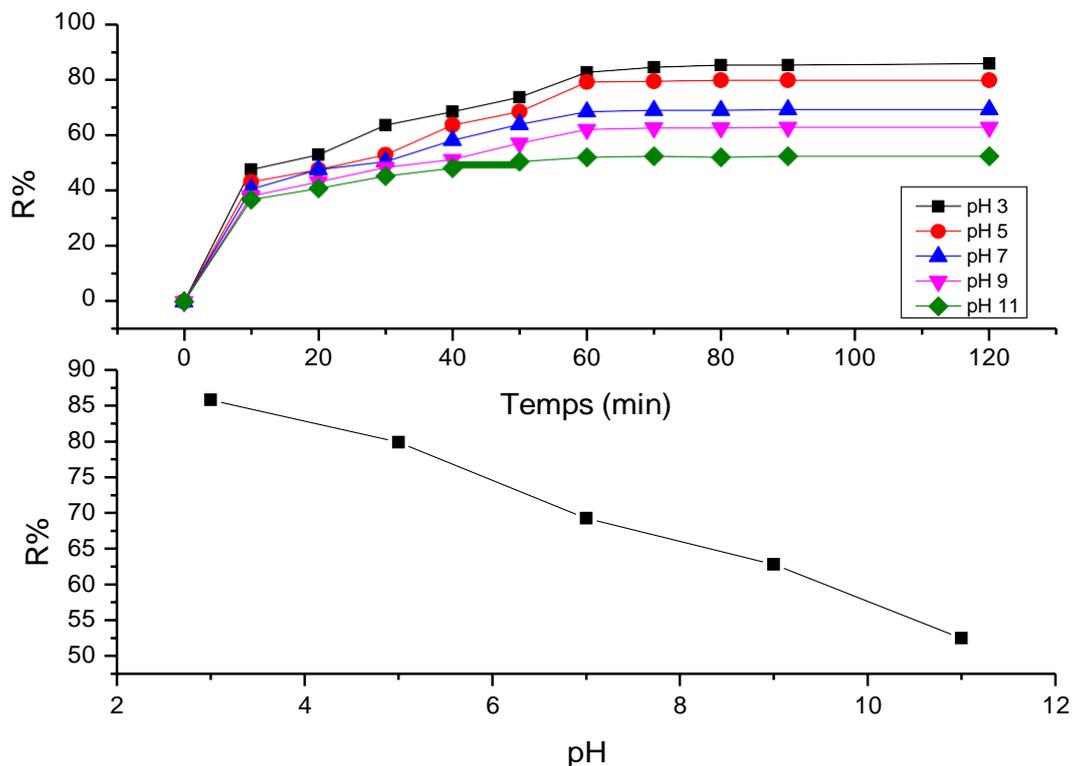
charbon en fonction du temps, met en évidence deux parties :

➤ Une première étape très rapide au cours de laquelle 34.28 % du CIR red 141 sont adsorbés. Cette phase correspond à un transfert de l'adsorbât de la phase liquide à la surface du matériau. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de l'adsorption, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps.

➤ La deuxième partie est plus lente entre 10 et 60 min, traduisant ainsi une adsorption à l'intérieur de l'adsorbant. Cette zone correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption. Un rendement d'élimination de l'ordre de 83,56 % est atteint au bout de 60mn.

#### **IV.2.2. Effet du pH :**

Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent il contrôle le phénomène d'adsorption. Les essais expérimentaux de ce paramètre ont été conduits avec des solutions de colorant ajustées à des pH initiaux variant de 3 à 11 par ajout de HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N). Les autres paramètres ont été maintenus constants.

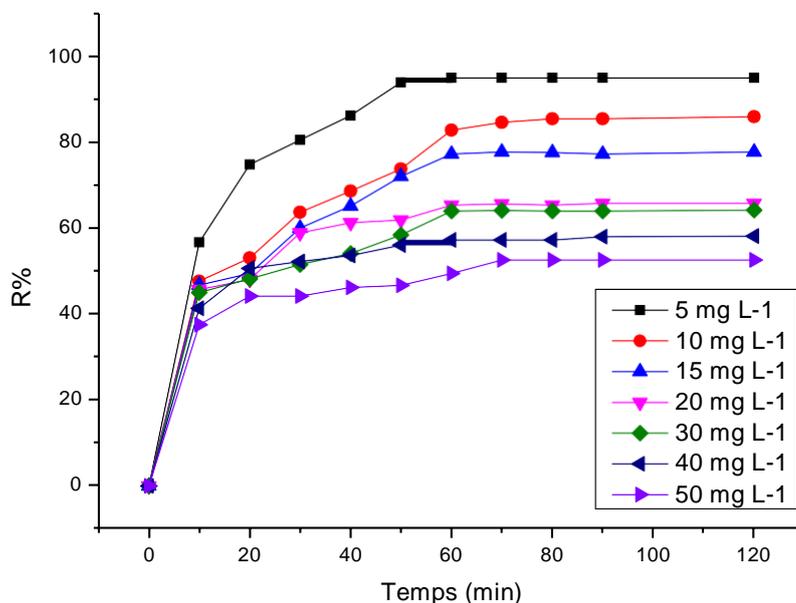


**Figure IV.2 :** Effet du pH sur l'adsorption du CIR Red 141 par le CAN

Les résultats obtenus, illustrés par la figure IV.2, montrent qu'aux pH compris entre 3 et 11 le rendement d'élimination augmente avec le pH acide jusqu'à atteindre une valeur maximale de 85.002 % à pH = 3, pour le système colorant-charbon. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer un colorant anionique est dépendante du pH. En effet à pH bas, le nombre de sites actifs chargés positivement s'intensifie, ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant chargé négativement, la surface de l'adsorbant chargée positivement pouvant être sous forme de carbonyle ou carboxyle. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Yaman et Gündüz [1]. pour l'adsorption de colorant réactif (CIR red 141) sur un déchet d'industrie, et montré que pour des pH allant de 3 à 11. En effet, le rendement d'élimination d'un colorant par un adsorbant est tributaire de la charge surfacique de l'adsorbant, c'est-à-dire en relation avec le pH isoélectrique du matériau adsorbant. La surface est chargée positivement quand le pH de la solution est inférieur au  $pH_{PCN}$  de l'adsorbant. Quand le pH de la solution est supérieur au  $pH_{PCN}$  la surface se charge négativement, pouvant ainsi attirer les anions existant en solution aqueuse.

### IV.2.3. Effet de la concentration initiale du colorant :

L'effet de ce paramètre est suivi pour des valeurs de concentrations initiales comprises entre 5 et 50 mg.L<sup>-1</sup>, tout en maintenant les autres paramètres constants.



**Figure IV.3 :** Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN.

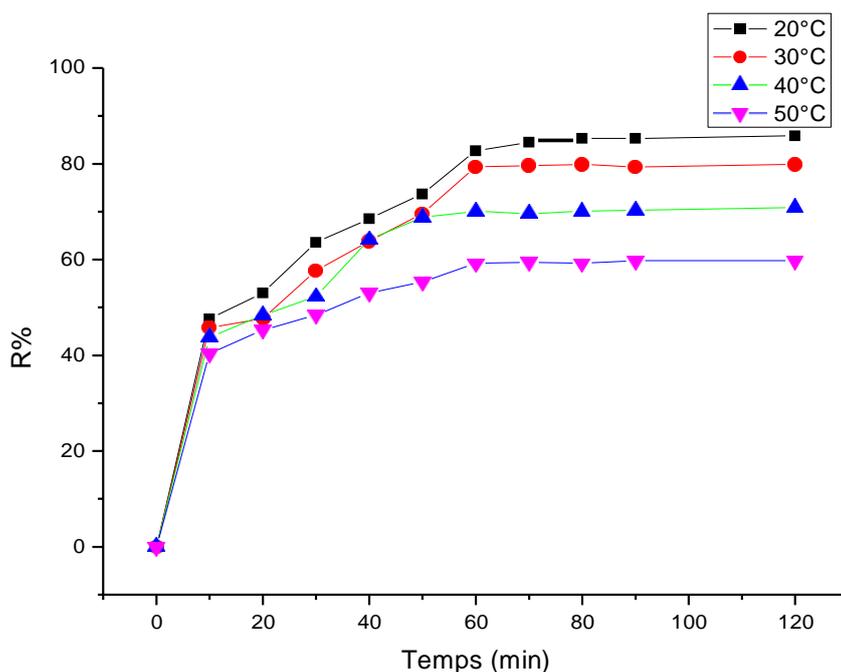
**Tableau IV.1 :** Valeurs des concentrations et rendements de l'adsorption

Concentrations	Rendement (%)	Quantité adsorbée (mg.g <sup>-1</sup> )
5 mg L <sup>-1</sup>	94,84	18,96
10 mg L <sup>-1</sup>	85,80	34,31
15 mg L <sup>-1</sup>	77,62	46,57
20 mg L <sup>-1</sup>	65,65	52,52
30 mg L <sup>-1</sup>	63,85	76,62
40 mg L <sup>-1</sup>	58,04	92,86
50 mg L <sup>-1</sup>	52,49	104,98

L'influence de la concentration sur le rendement d'élimination La figure IV.3, montre que le rendement d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en CIRed141. Ce comportement est expliqué par le fait qu'aux faibles concentrations en polluant, l'accessibilité aux sites actifs est plus facile, ce qui favorise le phénomène d'adsorption. Le même phénomène a été déjà observé dans le cas de l'adsorption des colorants basiques sur des charbons actifs.

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

La température a une influence particulièrement marquée. En effet, les phénomènes de transport ainsi que l'adsorption de l'adsorbât sur les parois des pores dépendent de la température. Pour étudier l'influence de ce paramètre, nous avons déterminé le rendement d'élimination du colorant sur le charbon élaboré pour des températures comprises entre 20 et 50°C à pH = 3 dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment.



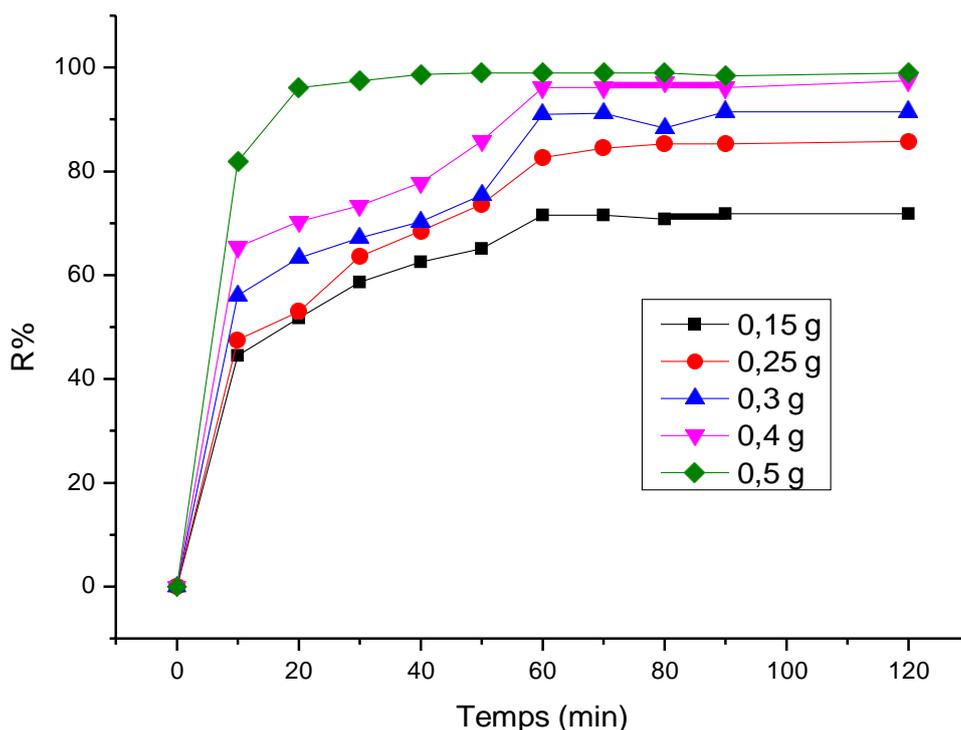
**Figure IV.4 :** Effet de température sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN.

Nous remarquons que l'augmentation de la température influe négativement sur l'adsorption. Comme le montre cette courbe d'adsorption du colorant CI RRed 141, elle diminue de 85,79% à 59,72% lorsque la température augmente de 20 °C à 50 °C. De cela, nous concluons que la température a un effet négatif du colorant CI RRed 141 sur le charbon actif.

Pour des températures plus élevées, la composition chimique du matériau adsorbant peut être influencée. De même, les forces d'interaction entre le colorant et l'adsorbant s'affaiblissent avec l'accroissement de la température.

#### IV.2.5. Effet de la concentration en adsorbant :

Dans le but de déterminer la concentration en charbon actif requise pour une adsorption maximale du CIR red 141, nous avons fait varier la concentration de l'adsorbant de 0,15 à 0,5 g.L<sup>-1</sup>, les autres paramètres ont été maintenus constants.



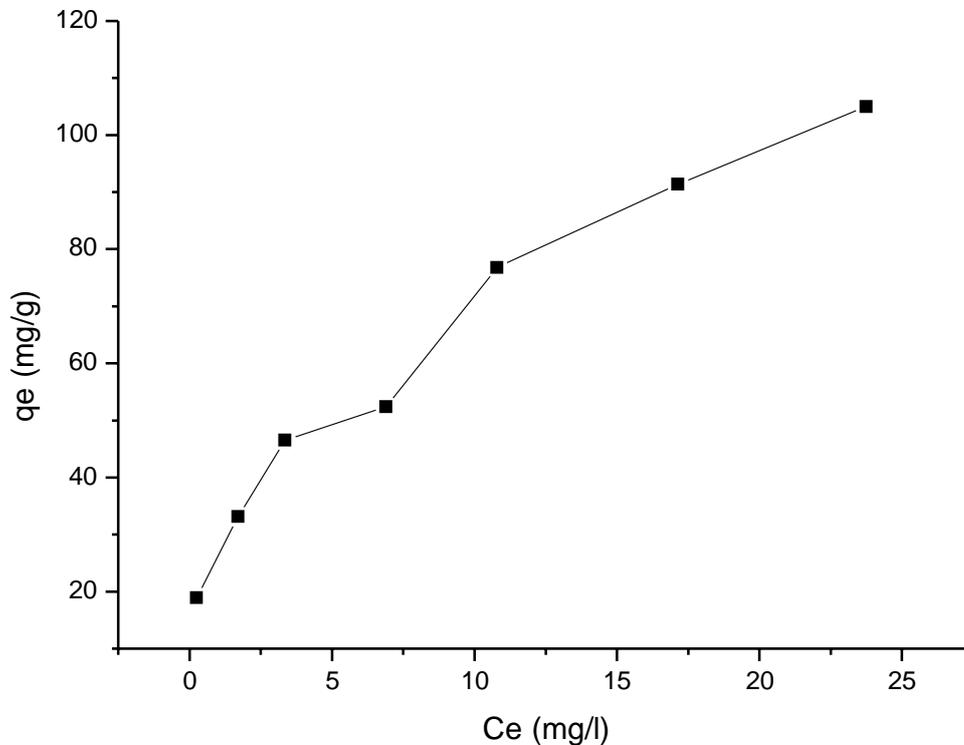
**figure IV.5 :** Effet de la concentration en adsorbant initiale sur l'adsorption du CIR red 141 par le CAN.

En examinant figure IV.5 nous constatons que le rendement d'élimination croît avec l'augmentation de la concentration en charbon. Il est de 71,85 % pour une concentration de 0,15 g.L<sup>-1</sup>, il atteint 98,96 % pour une concentration de 0,5 g.L<sup>-1</sup>, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

#### IV.3. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [2]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la

capacité d'adsorption [3] L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).



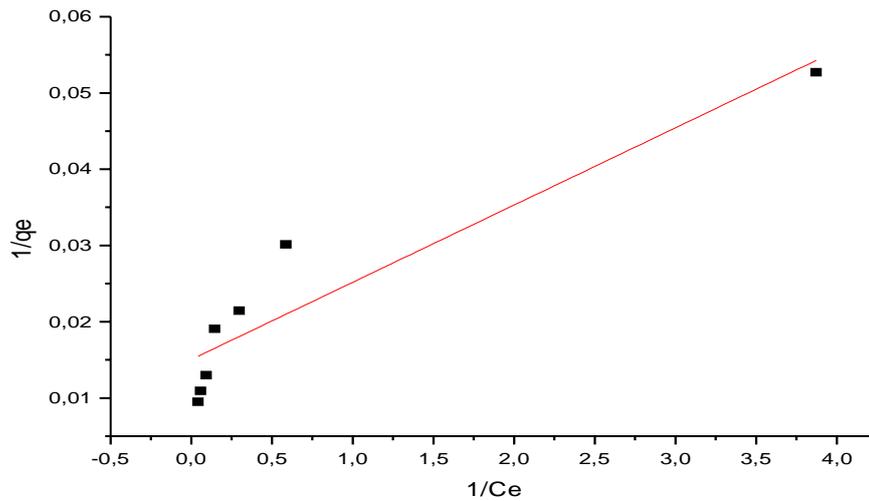
**Figure IV.6** : Isotherme d'adsorption du CIR Red 141 sur le charbon actif

d'après la figure IV.6 l'isotherme est de type L(type 1) .

#### IV.3.1Modèle de Langmuir

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

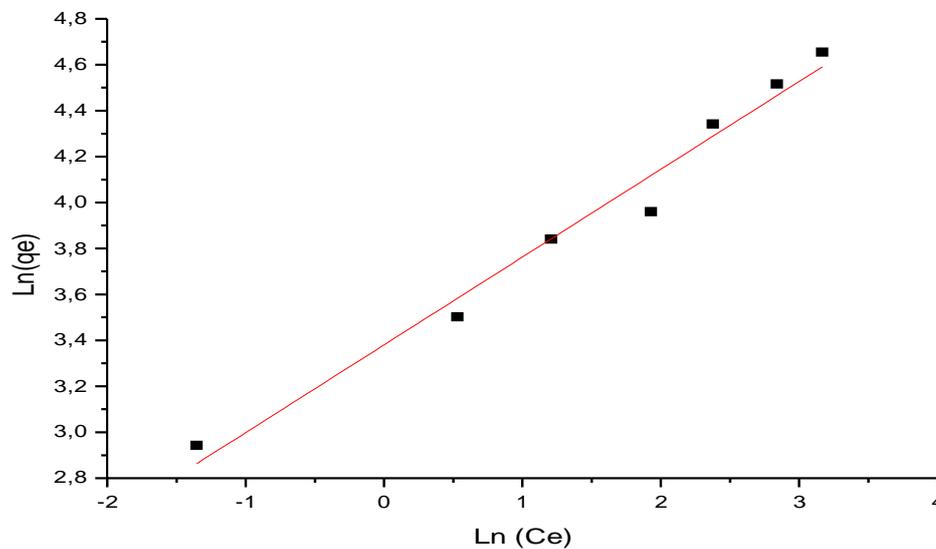
L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.



**Figure IV.7** : Isotherme d’adsorption selon le modèle de Langmuir.

**IV.3.2. Modèle de Freundlich.**

Le modèle empirique de Freundlich [36] est basé sur l’adsorption sur des surfaces hétérogènes



**Figure IV.8** : Isotherme d’adsorption selon le modèle de Freundlich.

Pour ces systèmes étudiés, les constantes de Langmuir, Freundlich ont été évaluées et consignées dans le tableau IV.2 avec une incertitude calculée à partir des erreurs établies dans la détermination des équations représentant les isothermes de Langmuir et Freundlich. La valeur élevée du coefficient de régression pour ce modèle signifie, que le modèle décrit de manière satisfaisante l’adsorption du CI RRed 141 sur le charbon. Par ailleurs, la détermination des

constantes d’adsorption modèle du Langmuir permet de connaître les propriétés de la surface de l’adsorption. Ainsi l’affinité de l’adsorbant vis-à-vis Del ‘adsorbât est représentée par la constante (b) de Langmuir, relative à l’énergie d’adsorption. La valeur élevée de la capacité maximale d’adsorption (qm) obtenue montre les performances du charbon élaboré L’exploitation des résultats expérimentaux à l’aide du modèle de Freundlich donne une droite (figure IV.9 ) dont la pente et l’ordonnée à l’origine conduisent à l’obtention des constantes net k associées à l’affinité du système et à la capacité d’adsorption respectivement.

**Tableau IV.2** : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich en fonction de la concentration en adsorbant

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$			$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
<b>R<sup>2</sup></b>	q <sub>m</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	<b>R<sup>2</sup></b>	K <sub>f</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	1/n
<b>0,851</b>	66,489	0,673	<b>0,974</b>	50,017	0,383

D’après l’examen tableaux IV.2, où nous avons consigné les résultats relatifs aux deux modèles, il apparaît que le modèle de Freundlich est le mieux approprié pour la représentation de l’isotherme d’adsorption du système considéré. (R<sup>2</sup> est proche de 1). Et les valeurs de :

$$R^2_{Freundlich} > R^2_{Langmuir}$$

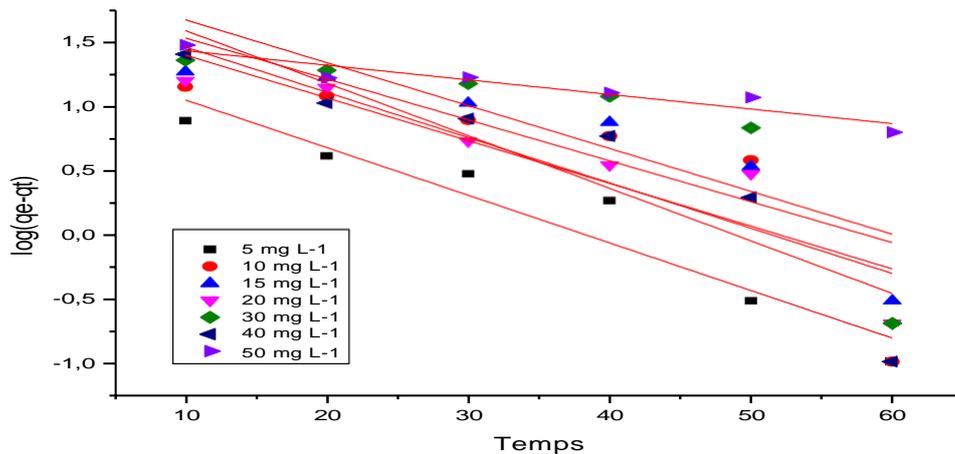
**IV.4. ETUDE CINÉTIQUE :**

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d’interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l’utilisation de ce charbon actif dans le domaine d’adsorption. Nous avons adopté trois modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre et la diffusion intraparticule.

**IV.4.1 Pseudo-premier ordre :**

A partir de la forme linéarisée de l’équation décrivant la cinétique de pseudo-premier Ordre, on trace la courbe Ln (Qe -Qt)= f(t) pour déterminer les différents paramètres de ce Modèle. Les résultats obtenus représentent dans la figure IV.9 et dans le tableau IV.3

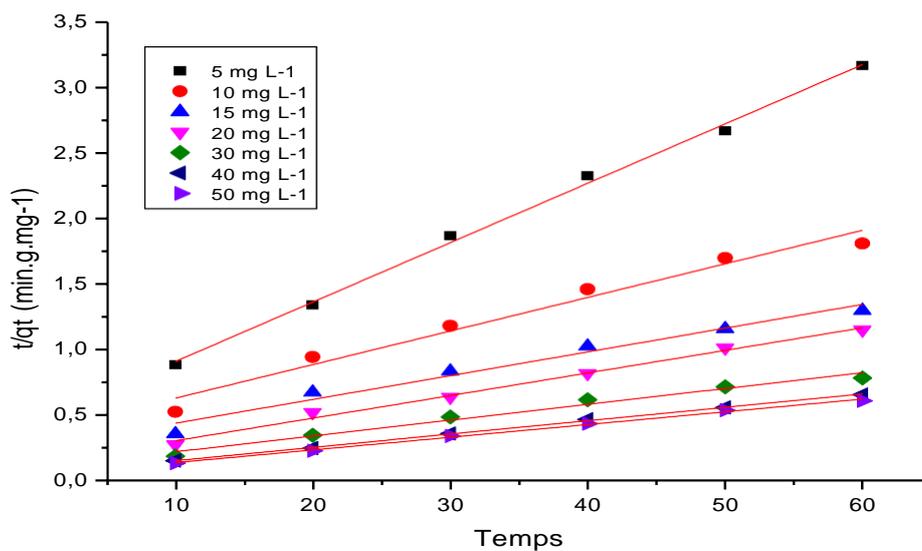


**Figure IV.9 :** Modèle cinétique « pseudo-premier-ordre » appliqué à la biosorption du CIRR141 sur CAN.

Les tracés  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps (t) ne sont pas linéaire, les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont faibles (0,587-0,931) et les déviations standard normalisées sont importantes ( $\Delta Q$ ). Les écarts entre les valeurs de ( $Q_e \text{ exp}$ ) et ( $Q_e \text{ theo}$ ) sont très élevés. Ceci nous permet de conclure que la cinétique de RRed 141 sur charbon actif ne suit pas le modèle de premier ordre.

**IV.4.2 Pseudo -second ordre :**

La modélisation de l'adsorption du RRed 141 sur le charbon a été réalisée par la représentation linéaire de  $t/q_t = f(t)$ . Les valeurs des paramètres sont rassemblées dans le tableau IV.3:



**Figure IV.10:** Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à la biosorption de CIRRed 141 sur CAN.

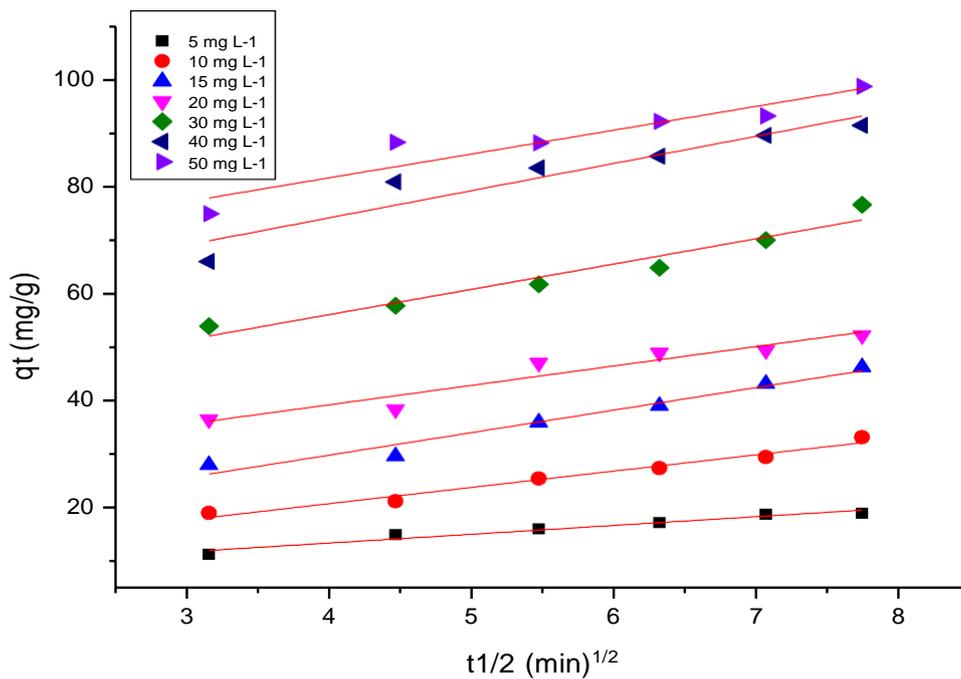
On voit que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont proches de 1 (0,987-0,999). Les valeurs des quantités adsorbées calculées ( $Q$  théo) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales ( $Q_{exp}$ ) comme le confirme les faibles valeurs de  $\Delta Q$ . Ces montrent que la cinétique d'adsorption du RRed 141 sur le charbon suit le modèle de pseudo-second ordre.

**Tableau IV.3:** Résultats de la modélisation de la cinétique de biosorption du CIR red 141.

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	pseudo-premier ordre				pseudo-second ordre			
		$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,3}$				$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			
		$q_{e \text{ cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$\Delta q \text{ (%)}$	$q_{e \text{ cal}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$K_2 \text{ (g.mg}^{-1}\text{ min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$\Delta q \text{ (%)}$
<b>5</b>	18,96	16,16	0,0727	0,866	4,68	20,27	0,0073	0,993	3,73
<b>10</b>	33,18	50,71	0,0791	0,644	19,4	37,66	0,0026	0,987	4,7
<b>15</b>	46,26	51,04	0,0912	0,878	6,26	48,19	0,0033	0,998	3,8
<b>20</b>	52,21	43,09	0,0803	0,931	8,23	60,16	0,003	0,999	3,46
<b>30</b>	76,62	44,43	0,0586	0,930	16,78	86,8	0,002	0,997	3,25
<b>40</b>	91,42	32,06	0,0615	0,811	24,29	94,69	0,0032	0,998	2,07
<b>50</b>	98,68	13,16	0,0570	0,587	32,25	91,24	0,0084	0,999	0,6

**IV.5 DIFFUSION INTRA-PARTICULIÈRE**

L'application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales permet de tracer l'équation  $q_t = f(t^{1/2})$ . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.4 .



**Figure IV.11 :**Modèle cinétique « de diffusion intra particule » appliqué à la biosorption du CIR red sur CAN.

Les différentes constantes de diffusion intraparticulaire  $k_{id}$ , C et le coefficient de corrélation ( $R^2 > 0,868$ ) présentés dans le tableau IV.4  $\Delta q$  % allant de 1,5 % à 3,57 %, les valeurs  $\Delta q$  % du modèle de diffusion intraparticulaire sont en accord avec les valeurs expérimentales.

D'après figure IV.11 , les courbes ont été tracées dans une gamme de temps de contact suffisante entre charbon et RRed 141 ne passe pas par l'origine, peut-être en raison de la déférence dans le transfert de masse des molécules d'adsorbant de la solution en vrac à la surface de l'adsorbant [goud].

Les valeurs de l'intercepte C donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, plus l'intercepte est élevé, plus l'effet de la couche limite est important. De plus, une telle déviation de l'origine indique que la diffusion des pores n'est pas la seule étape de contrôle du taux [goud2005] [annadurai2002][4][5]. Les valeurs de  $k_{id}$  ont été trouvées pour être généralement augmentées avec l'augmentation de la concentration initiale de RRed 141. Par conséquent, le modèle de cinétique pseudo-secondaire et le modèle de diffusion intra-particulaire sont applicables avec charbon actif pour l'adsorption de RRed141. L'applicabilité des deux modèles a montré que le processus de sorption est complexe et implique plus d'un mécanisme.

**Tableau IV.4 :** Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intraparticules.

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

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$q_{eexp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$q_{ecal}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_{id}$ (mg/g min <sup>-1/2</sup> )	$C$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\Delta q$ (%)
5	18,96	19,56	1,643	12,72	0,951	2,27
10	33,18	32,15	3,045	23,59	0,969	1,5
15	46,26	45,57	4,209	32,6	0,959	1,54
20	52,21	52,81	3,629	28,11	0,905	1,57
30	76,62	73,78	4,734	36,67	0,932	2,9
40	91,42	93,18	5,084	39,38	0,878	1,49
50	98,68	98,3	4,453	34,49	0,868	3,57

## CONCLUSION

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que :

- L'augmentation de la température défavorise a l'adsorption.
- L'isotherme est de type L.
- Le modèle d'adsorption correspond à modèle de Freundlich.
- la cinétique d'adsorption du RRed 141 sur le charbon suit le modèle de pseudo-second ordre.
- les paramètres favorable obtenu dans cette étude sont : une concentration de 10mg/l ; une température de 25°C; un rapport de 0.05g d'adsorbant/100ml de la solution ; pH initial  $\approx$  3

## REFERENCE

- [1] Yaman and Gündüz Journal of Environmental Health Science & Engineering (2015) 13:7 DOI 10.1186/s40201-015-0162-6
- [2] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Research, 44 (2010) 1489-1497.
- [3] H. Qiuhong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199
- [4] V. Goud, Kaustubha Mohanty M. S. Rao, and N. S. Jayakumar, Phenol Removal from Aqueous Solutions by Tamarind Nutshell Activated Carbon: Batch and Column Studies, Chem. Eng. Technol. 2005
- [5] Annadurai G., Juang R., Lee D. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, Vol. 92, Issue 3,(2002).

# *Conclusion Générale*

## Conclusion générale

---

L'objectif de notre travail « *l'adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte* » est achevée, dans le but de réduire la pollution de l'environnement.

On a préparé un charbon actif à partir de noyaux des dates on a commencée par la carbonisation à 750°C pendant 2 h puis une activation chimique par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pendant 24 h.

A travers les résultats obtenus, cette étude montre que l'adsorption du CI RRed 141 par le charbon actif est un procédé de dépollution efficace et économique.

Pour les conditions opératoires suivants : une concentration de 10mg/l ; une température de 25°C; un rapport de 0.5g d'adsorbant/1L de la solution ; pH<sub>initial</sub> ≈ 3, ont permis d'aboutir au meilleur rendement d'adsorption de (95,6%) pour CIR Red141 sur le charbon actif.

Notre résultats expérimentaux obtenus montrent que :

- L'isotherme est de type L.
- Le modèle d'adsorption correspond à modèle de Freundlich.
- la cinétique d'adsorption du RRed 141 sur le charbon suit le modèle de pseudo-second ordre.

Enfin, nous suggérons pour la suite de se travaille, d'étudier les points suivants :

1. Analyses physico-chimique plus approfondies tels que : BET, l'ATG , Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) , analyse par IR.
2. Changé les conditions des certains paramètres pouvant influencer sur le phénomène d'adsorption tels que : la température, la quantité d'adsorbant, la concentration de colorant.
3. Travailler avec d'autres colorants cationiques.

## Résumé

Dans cette étude on a préparé le charbon actif à partir des déchets agricoles : noyaux des dattes, pour étudier leurs capacités et efficacités dans d'adsorption des colorants, dans le but de l'utiliser dans la purification des eaux usées. Cette efficacité a été également obtenue à partir du procédé avec plusieurs paramètres étudiés.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, pollution des eaux, colorants, purification des eaux.

## Abstract

In this study, activated carbon was prepared from agricultural waste: date stones, to study their capacities and efficiency in adsorbing dyes, with the aim of being used in the purification of wastewater. This efficiency was also obtained from the process with several parameters studied.

Keywords: Adsorption, activated carbon, water pollution, dyes, water purification.

## ملخص

في هذه الدراسة تم تحضير الكربون المنشط من المخلفات الزراعية: أحجار النمر لدراسة قدراتها وكفاءتها في امتصاص الأصباغ بهدف استخدامها في تنقية المياه الملوثة. تم الحصول على هذه الكفاءة أيضا من العملية مع العديد من المعلمات المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، تلوث المياه ، الأصباغ ، تنقية المياه.