

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة محمد البشير الابراهيمى - برج بوعريريج
UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ
BOUARRERIDJ



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

Mémoire Présenté en vue de l'Obtention du Diplôme de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Intitulé

**Étude cinétique de l'adsorption du jaune réactif 135 pour
le charbon actif commercial et le marc du café**

Présenté Par :

Smati Anfel

Rebai Narimène

Le : juin 2022

Jury de soutenance :

Présidente :	Bouabdallah Mounira,	MCB,	Université de BBA
Encadreur :	Bounab Farida,	MAA,	Université de BBA
Co-Encadreur :	Bahloul Hamza,	Doctorant,	Université de BBA
Examineur:	Hallati A.Hakk,	MCA,	Université de BBA

Remerciements

Nous remercions d'abord le bon Dieu tout puissant qui nous à donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail sans Lui ce manuscrit n'aurait pu exister, et qui m'a amené à ce degré de science

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie analytique de l'Université de Mohamed El Bachir El Ibrahimi –Bordj Bou Arreridj- sous la direction de Docteur. **Bounab Farida** et Monsieur **Bahloul Hamza**.*

*C'est avec une profonde reconnaissance et considération particulières, que nous remercions à Dr. **Bounab Farida** pour son encadrement, ses bons conseils, son aide morale et sa disponibilité pour nous permettre de mener à bien ce travail.*

*Notre gratitude s'adresse à Co-encadreur **Bahloul Hamza** pour ses conseils avisés et l'aide qu'il nous a apportée tout au long de la préparation de ce mémoire.*

*Nous sommes également à remercier L'ingénieur de laboratoire de chimie analytique Monsieur **Belalmi A.Ouahab**, pour leur contribution et leur aide.*

Remerciements aux membres de jury Mr Hallati A.Hakki l'examineur et Mme Bouabdllah Mounira la présidente.

À toutes et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, nous leurs disons

« Merci, Dieu vous bénisse et vous récompensera »

Dédicaces

Je dédie cet humble travail à:

Tout d'abord ; Je remercie DIEU Tout-Puissant de m'avoir donné le courage et la patience d'accomplir cet humble travail, fruit de mes années de dur labeur.

Pour celui qui a ouvert la voie à la vie et qui m'encourage encore, c'est la lumière qui brille pour moi quand je me sens perdue, ma chère mère, Que Dieu la protège.

A mon père Merci pour m'aider et pour ta patience qui ma poussé Ver le succès vous été toujours les plus important dans ma vie.

A ma grande mère qui m'a très chers ; qui n'a jamais cessé de me soutenir et de m'encourager

A l'âme de mon grand-père, qui m'a élevée, éduquée, conseillée dès ma plus tendre enfance : je lui suis redevable à tous les égards, sa disparition me laisse inconsolable

!... Repose en paix, mon chère."

A mon frère Ahmed-Rabia que DIEU lui protège

A toute ma famille BOURENNANE

A mes amis (es)

A Mon binôme et Mon amie Nariméne

Anfel

Dédicaces

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu

Je dédie ce modeste travail:

*A mon très cher père **Ahmed Rebai**, J'ai étudié pour toi*

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

Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que tu as déployés pour mon éducation et ma formation. Je t'aime papa et j'implore le tout-puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une vie longue et heureuse.

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

*Mes chère frères **Bilel, Adel, Mounir, Souhayb** pour leur dévouement, leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré*

Beaucoup de temps et disponibilité, et qui par leur soutien, leurs conseils et leur amour,

m'ont permis d'arriver jusqu'à ici car ils ont toujours cru en moi, Merci d'avoir.

toujours soutenu et merci pour tout les bons moments passé ensemble.

*A mes chères sœurs **Inés, Ilhem, Khalissa** Pour leur indulgence en notre faveur qu'ils touchent ici l'affection la plus intime qu'on ressent à leur égard.*

*A mes amies **Anfel, Imane, Tayma, Rania, Lynda, Chahinez,** et **Hanifa** Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtes pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter. En témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

*A mes neveux, les anges de ma vie, **Ritadj, Kawthar, Ghofran, Raid***

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

Narimène

Liste des figures

Chapitre I : La pollution est les différents polluants

Figure I.1: La formule chimique des colorants azoïques	8
Figure I.2 : Structure d'une molécule de groupements anthraquinoniques.....	9
Figure I.3: La formule chimique des colorants indigoïdes.....	9
Figure I.4 : La formule chimique des colorants thiazines.....	9
Figure I.5: La formule chimique de colorantes xanthines.....	9
Figure I.6 : La formule chimique des phtalocyanines.....	10
Figure I.7 : La formule chimique des colorants nitrés et nitrosés.....	10
Figure I.8 : La formule chimique des colorants triphénylméthanes.....	10
Figure I.9: La formule chimique des colorants acides ou anioniques	11
Figure I.10: La formule chimique des colorants directs	12
Figure I.11 : La formule chimique des colorants de cuve.....	12
Figure I.12 : La formule chimique des colorants réactifs.....	13
Figure I.13: La formule chimique des colorants à mordants.....	13
Figure I.14 : Principe de la coagulation-floculation.....	16

Chapitre II : L'adsorption est les différents adsorbants

Figure II.1 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.....	20
Figure II.2 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.....	22
Figure II.3 : Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....	23
Figure II.4 Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.....	24
Figure II.5: Adsorption d'une monocouche selon le modèle de Langmuir.....	26
Figure II.6 : Charbon actif en poudre (CAP).....	32
Figure II.7 : Charbon actif granulé (CAG).....	32
Figure II.8 : Charbon actif extrudé (CAE).....	32
Figure II.9 : Charbon actif en tissu (CAT).....	33
Figure II.10 : Structure cristalline du graphite (a) et du charbon actif (b).....	33

Figure II.11 : Structure des pores du charbon actif.....34

Figure II.12: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant....35

Chapitre III : Etude Expérimentale

Figure III.1 : Protocole expérimentale de la préparation de charbon 38

Figure III.2 : Spectre UV-Visible de la courbe λ_{max} 41

Figure III.3: Les courbes d'étalonnage de JR 13542

Figure III.4: Détermination de pH_{PCN} de (a) CACa, (b) CAC.....43

Figure III.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption du JR 135 pour (a)CACa, (b)CAC.....43

Figure III.6 : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa....45

Figure III.7 : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.... 46

Figure III.8: Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa.....47

Figure III.9: Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.....48

Figure III.10 : Influence de la température sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa49

Figure III.11 : Influence de la température sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.....50

Figure III.12 : L'isotherme d'adsorption du JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC51

Figure III.13: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour (a) CACa, (b) CAC..51

Figure III.14 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich pour (a) CACa,
(b) CAC..... 52

Figure III.15: Modèle cinétique « pseudo-premier -ordre » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC.....54

Figure III.16 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC.....	54
Figure III.17 : Modèle cinétique « de diffusion intra-particule » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC.....	57
Figure III.18 : La variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ du JR 135 pour (a) CACa,(b) CAC....	58

Liste des tableaux

Chapitre I : La pollution est les différents polluants

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....6

Tableau I.2 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....7

Chapitre II : L'adsorption est les différents adsorbants

Tableau II.1 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....30

Chapitre III : Etude Expérimentale

Tableau III.1 : caractéristiques de colorants JR 135.....37

Tableau III.2 : caractéristiques de charbon actif commercial.....37

Tableau III.3 : les variations des paramètres.....39

Tableau III.4 : Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich en fonction de la concentration en adsorbants (CACa et CAC).....52

Tableau III.5: Résultats de la modélisation de la cinétique à l'adsorption du JR 135 sur CACa et CAC..... 55

Tableau (III.6) : Résumé les résultats relatifs du modèle de diffusion intra- particules pour les deux charbons (CACa et CAC).....57

Tableau III.7 : Résultats de la variation de thermodynamique de l'adsorption du JR 135 pour CACa et CAC 59

Liste des abréviations et symboles

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

DCO : Demande chimique en oxygène

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

JR135 : Jaune réactif 135

Abs : Absorbance.

PH_{PZC} : Le pH de point de charge nulle

CAP : Charbon actif poudre

CAG : Charbon actif granulé

CAE : Charbon actif extrudé

CAT : Charbon actif en tissu

UV : Ultraviolet

CACa : charbon actif préparé du café

θ : Taux de recouvrement.

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg)

K_F : Constantes de Freundlich. (L/mg)

q_m : La capacité d'adsorption maximale (mg/g).

K₁ : La constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

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

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t.

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

1/n : Intensité d'adsorption.

pH : Potentiel d'hydrogène. **λ** : longueur d'onde (nm).

K⁰ : constante thermodynamique d'équilibre

A : Absorbance.

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

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

L : Epaisseur de la cellule optique (cm).

v : Le volume de la solution (ml).

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

R : Le rendement

λ_{\max} : Longueur d'onde (nm)

CAC : Charbon actif commerciale

T : Température

R² : Le coefficient de corrélation

t_{1/2} : Temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre)

ΔG° : l'énergie libre d'adsorption (kJ /mol)

ΔS° : l'entropie libre d'adsorption (J mol⁻¹ K⁻¹)

ΔH° : L'enthalpie d'adsorption (kJ/mol)

K_d : Constante de vitesse de diffusion intragranulaire

Table des matières

Remerciements.....	I
Dédicace	II
Liste des figures.....	III
Liste des tableaux	IV
Liste des abréviations.....	V
Introduction générale	1

Chapitre I : La pollution et les différents polluants

I-1-Introduction.....	2
I-2-Définition	2
I-3-Formes de pollution.....	2
I-3.1.-Pollution de l'air.....	2
I-3-2- Pollution du sol.....	2
I-3-3- Pollution de l'eau.....	3
I-4-Classification des pollutions.....	3
I-4-1-Pollution microbiologique	3
I-4-2-Pollution chimique.....	3
I-4-3- Pollution physique.....	3
I-5- Les différents polluants de l'eau.....	4
I-5-1- Les micro-organismes.....	4
I-5-2-Les détergents.....	4
I-5-3-Les déchets solides.....	4
I-5-4-Les métaux lourds.....	4
I-5-5-Les hydrocarbures.....	5
I-5-6-Les éléments minéraux.....	5
I-5-7-Les matières radioactives.....	5
I-5-8-Les colorants textiles.....	5
I-5-8-1-Historique des colorants	5
I-5-8-2-Définition.....	5

I-5-8-3-Origine de la couleur.....	6
I-5-8-4-Nomenclature des colorants.....	7
I-5-8-5-Utilisation des colorants.....	7
I-5-8-6-Classification des colorants textiles.....	8
I-5-8-6-1-Classification technologique ou (appellation usuelle).....	8
I-5-8-6-2-Classification chimique	8
I-5-8-6-3-Classification tinctoriale.....	11
I-5-8-7-Toxicité et dangers environnementaux des colorants.....	13
I-5-8-8-Traitement des eaux.....	14
I-5-8-8-1- Méthodes biologiques.....	14
I-5-8-8-2-Traitements chimiques.....	15
I-5-8-8-3- Méthodes physiques.....	15
1-Filtration sur membrane.....	15
2-Traitement physico-chimique par coagulation-floculation	15
3-Adsorption sur charbon actif.....	16

Référence bibliographique

Chapitre II : L'adsorption et les différents adsorbants

II-L' ADSORPTION.....	17
I-1-Introduction.....	17
II-2-Type d'adsorption.....	17
II-2-1-Adsorption physique (Physisorption)	17
II-2-2-Adsorption chimique (Chimisorption)	17
II-3-Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption	18
II-3-1- La température	18
II-3-2- Nature de l'adsorbât.....	18
II-3-3- Nature de l'adsorbant.....	18
II-3-4- La polarité.....	19
II-3-5- pH du milieu à traiter.....	19
II-3-6-Temps de contact.....	19
II-4-Isothermes d'adsorption	20

II-5-Classification des isothermes d'adsorption.....	21
II-6-Mécanisme d'adsorption	23
II-7-Modèles d'isothermes	24
II-7-1- Isotherme de Freundlich.....	24
II-7-2-Modèle de Langmuir.....	26
II-8-Cinétique d'adsorption	27
II-8-1- Modèle de pseudo premier ordre	28
II-8-2-Modèle de pseudo deuxième ordre	29
II-9-Les différents adsorbants.....	29
II-10-Principaux types d'adsorbants	30
II-11-Charbon actif.....	31
II-11-1-Les caractéristiques de charbon actif.....	31
II-11-2-Les types de charbon actif.....	31
II-11-2-1-Charbon actif en poudre (CAP).....	31
II-11-2-2-Charbon actif granulé (CAG).....	32
II-11-2-3-Le charbon actif extrudé (CAE).....	32
II-11-2-4-Les charbons actifs en tissu (CAT).....	32
II-11-3- Structure du charbon.....	33
II-11-4-Texture du charbon actif.....	34
II-11-5-La surface spécifique.....	34

Référence bibliographique

Chapitre III : Etude expérimentale

III-1- Introduction.....	36
III-2-Les appareillages	36
III-2-1-Appareille Ultra-violet (Shimadzu UV-1700).....	36
III-2-2-Centrifugeuse (Sigma 4-16S).....	36
III-3-Adsorbats et Adsorbant.....	36
III-3-1-Adsorbats.....	36
III-3-2-Adsorbant.....	37

III-4-Préparation de charbon.....	37
III-4-1- Préparation de la matière première.....	37
III-4-2-Pyrolyse.....	38
III-4-3-L'activation chimique.....	38
III-5-Méthodologie	39
III-5-1-Loi de Beer-Lambert	39
III-5-2-Mode en batch.....	39
III-5-3-La capacité d'adsorption.....	40
III-5-4- Le rendement d'élimination du colorant.....	40
III-6-Choix de la longueur d'onde (λ_{max}).....	40
III-7-Courbe d'étalonnage.....	41
III-8-pH de point de charge nulle (pH pzc).....	42
III-9-Etude paramétrique.....	43
III-9-1-Effet temps de contact.....	43
III-9-2-Effet du pH.....	44
III-9-3-L'effet de la concentration.....	47
III-9-4-Effet de la température.....	49
III-10-Modélisation des isothermes d'adsorption.....	50
III-10-1-Modèle de Langmuir.....	51
III-10-2-Modèle de Freundlich.....	52
III-11-Cinétique d'adsorption.....	53
III-11-1-Modèle du pseudo-premier ordre.....	53
III-11-2-Modèle pseudo -second ordre.....	54
III-12-Diffusion intra-particulaire.....	56
III-13- Etude Thermodynamique.....	58
Conclusion général.....	60

Référence bibliographique

Résumé

Introduction

générale

Le plus grand danger pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est la pollution des eaux. Quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, l'industrie textile en particulier, constitue une source importante des effluents liquides chargés de polluants à cause du grand volume d'eau et de substances colorantes et non colorantes utilisées au cours des opérations d'impression, de teinture et de finissage.

Le traitement des eaux colorées a fait l'objet de plusieurs études afin de réduire l'intensité de la couleur et de la matière organique contenue dans ces eaux. Parmi les méthodes proposées, on peut citer: la coagulation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, les traitements biologiques. Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes. Dans ce contexte, l'adsorption sur le charbon actif apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, utilisant des matériaux déchets naturels d'origine biologique qui sont souvent peu ou mal valorisés. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche [1,2].

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur la pollution, les différents polluants(les colorants textiles), et les différentes méthodes de traitement des eaux usées.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons le phénomène d'adsorption, les mécanismes, les caractéristiques, les types d'adsorption, la cinétique, et isothermes d'adsorption ainsi que les meilleurs adsorbants utilisés.

Le dernier chapitre, présente le protocole de préparation du charbon actif a partir de marc du café et tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du JR par CACa et CAC, telles que : la concentration initiale du colorants, temps de contact, le pH, la température, et la validation des quelques modèles des isothermes et cinétique d'adsorption.

[1] Z. Carmen, S. Daniela, Textile OrganicDyes – Characteristics, PollutingEffects and Separation/Elimination ProceduresfromIndustrial Effluents-A CriticalOverview, OrganicPollutantsTenYearsAfter the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update, Edition Dr. Tomas Puzyn, 55-8, (2012)

[2] K.M. Kodam, Y.M. Kolekar, BacterialDegradation of Textile Dyes, MicrobialDegradation of SyntheticDyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International PublishingSwitzerland, 243-26 , (2015)

Chapitre I:

La pollution et les différents polluants

I-1- Introduction

La pollution devient de plus en plus visible et elle devient une des principales préoccupations de nos dirigeants, et de l'ensemble des populations. Elle est une destruction de l'environnement par des produits qui se diffusent dans plusieurs milieux (l'air, l'eau, le sol) composant notre univers. Le plus souvent, elle est due à une activité humaine. Elle a peut avoir des impacts non négligeables sur notre santé ; aussi faut-il l'identifier et la limiter.

L'eau est indispensable à la vie. Pour les besoins de l'homme et de l'environnement, l'eau doit être de bonne qualité, pure et sans polluants pour un milieu propre.

I-2-Définition

Définition de la pollution donnée par la Directive européenne 2000/60/CE du 23 octobre 2000 introduction directe ou indirecte, par suite de l'activité humaine, de substances ou de chaleur dans l'air, l'eau ou le sol, susceptibles de porter atteinte à la santé humaine ou à la qualité des écosystèmes aquatiques ou des écosystèmes terrestres, qui entraînent des détériorations aux biens matériels, une détérioration ou une entrave à l'agrément de l'environnement ou à d'autres utilisations légitimes de ce dernier.

D'après (Ramade, 1989 in Stengel et Gelin, 1998) [1], la pollution est une modification défavorable du milieu naturel. En modifie les composantes physiques, chimiques ou biologiques [2]. Qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine [1]. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et autres produits biologiques. La pollution comprend des notions à la fois qualitatives et quantitatives. Ainsi à côté des polluants artificiellement par les activités humaines [3].

I-3-Formes de pollution

I-3-1- Pollution de l'air

On entend par pollution de l'atmosphère, l'émission dans l'atmosphère, de gaz, des fumées ou de particules solides ou liquides, corrosifs, toxiques ou odorantes de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétations, la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites [4].

I-3-2-Pollution du sol

La pollution des sols fait référence à la concentration plus ou moins importante de substances toxiques dans les sols, quel que soit leur type.

Généralement imputée aux activités humaines, cette concentration anormale peut être liée à l'utilisation d'engrais et de pesticides par l'agriculture, au passage d'engins lourds, aux rejets accidentels des industries ou à la multiplication des surfaces bétonnées. Parmi bien d'autres causes.

Cette pollution pourra se diffuser ensuite dans l'environnement via l'eau, l'air ou les organismes vivants du sol (bactéries, plantes, champignons), entraînant des perturbations variables dans les écosystèmes associés et des dangers non négligeables pour la santé [5].

I-3-3-La pollution de l'eau

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [6]. La pollution de l'eau douce (par exemple par le biais de l'eutrophisation, l'acidification, et la pollution des eaux souterraines) est celle qui diminue sa pureté [7].

Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau d'agents physiques, chimiques, ou biologiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques [8,9].

I-4-Classification des pollutions

Trois grandes familles caractérisent la pollution.

I-4-1- Pollution microbiologique

Pollution microbiologique Elle provient de plusieurs sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées. L'eau se charge alors de microorganismes pathogènes (bactéries, virus, parasites) qui peuvent être dangereux pour l'environnement et pour la santé humaine [10].

I-4-2-Pollution chimique

Elle résulte des rejets chimiques, essentiellement d'origine industrielle, domestique et agricole. La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories:

- Organique (hydrocarbures, pesticides, détergents..).
- Minérale (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...) [11].

I-4-3-Pollution physique

La pollution physique est due essentiellement aux substances en suspension (matières solides) [12]. Bien que sa forme commune est la pollution thermique [6]. Elle peut englober également plusieurs autres aspects : couleur, transparence, pH dont on peut citer :

- Les matières en suspension désignent toutes les matières minérales ou organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau et la troublent.
- Les déchets solides divers (objets d'origines variés) posent des problèmes d'esthétiques.
- Les matières colorantes modifiant la transparence du milieu.
- La pollution thermique due au rejet des eaux utilisées pour le refroidissement des installations industrielles diverses.
- Les acides et les alcalins déchargés par l'industrie chimique et d'autres installations industrielles [13].
- Les risques nucléaires résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode [14].

I-5-Les différents polluants de l'eau

I-5-1- Les micro-organismes

Un micro-organisme est un organisme vivant qui n'est pas visible à l'œil nu ; il faut un microscope pour l'observateur [15]. On parle également de microbe. Ces deux termes englobent les bactéries et les parasites, mais aussi certaines plantes microscopiques comme les algues vertes ainsi que certains champignons microscopiques.

I-5-2-Les détergents

Sont des produits contenant des savons ou d'autres agents de surface aux propriétés tensioactives, les détergents peuvent se présenter sous n'importe quelle forme (liquide, poudre, pâte, barre, pain, pièce, capsule, etc.) [16].

I-5-3-Les déchets solides

Leur dimension est suffisamment grande pour être retenue par de simples grilles. Dans les eaux de surface, ces éléments sont en général : les brindilles, les feuilles, les arbres, les sables ...etc[17].

I-5-4-Les métaux lourds

Constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu

aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [18].

I-5-5- Les hydrocarbures

Les hydrocarbures sont un groupe de composés organiques volatils constitués par des dérivés hydrogénés du carbone [19]. On distingue les hydrocarbures à chaînes aliphatiques et les hydrocarbures aromatisés polycycliques (HAP).

I-5-6-Les éléments minéraux nutritifs

Présents naturellement dans l'eau en faible quantité, les sels minéraux (chlorures ou sulfates de calcium, de magnésium, de sodium ou de potassium) peuvent voir leur concentration s'élever à la suite de rejets industriels. Cela peut nuire à la biologie aquatique [20].

I-5-7-Les matières radioactives

Les risques nucléaires résultent des accidents divers ou des rejets des centrales nucléaires, ou dans le pire des cas, à partir d'une explosion nucléaire. Ces polluants sont notamment une série d'éléments et des composés radioactifs y compris les éléments dérivés de l'uranium, le plutonium, le césium, et l'iode [12].

I-5-8-Les colorants textiles

I-5-8-1-Historique des colorants

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc.[21,22].

I-5-8-2-Définition

Matière minérale, végétale ou animale dont les propriétés colorantes sont attestées par des emplois divers durant la préhistoire. Il se présente sous forme de bloc brut ou utilisé et de poudre naturelle ou artificielle; sa couleur variable peut avoir subi des transformations par calcination [23].

Les colorants peuvent absorber la lumière de longueur d'onde située dans la région visible (350–700 nm); ils sont colorés et détectables même à la concentration de 1 mg/L. De plus, l'absorption de la lumière due aux colorants textiles pose un problème pour les plantes aquatiques photosynthétiques et les algues [24,25].

I-5-8-3-Origine de la couleur

C'est en 1876 que Witt a remarqué que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique c'est le chromophore (je porte la couleur). Il a constaté qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le (tableau I.1) répertorie quelques chromophores identifiés par Witt. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (tableau I.1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes), conjugués (liaison), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. [26, 27]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le (tableau I.1).

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [27].

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (tableau I.2)

Tableau I.2 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [28].

λ longueur d'onde absorbée (nm)	Couleur observée (transmise)
400–435 Violet	Jaune vert
435–480 Bleu	Jaune
480–490 Vert bleu	Orange
490–500 Bleu-vert	Rouge
500–560 Vert	Rose
560–580 Jaune-vert	Violet
580–595 Jaune	Bleu
595–605 Orange	Vert bleu
605–700 Rouge	Bleu – vert

I-5-8-4-Nomenclature des colorants

La dénomination des colorants est attribué généralement aux premiers colorants connus, des noms de plantes (la mauvéine, la fuschie, la garance, etc.) puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

Actuellement, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = rouge ; J, Y ou G = jaune ; B = bleu ; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière). Afin d'y mettre un peu d'ordre, les associations britanniques Society of Dyers and Colourists (S.D.C) et américaine American Association of Textile Chemists and Colourists (A.A.T.C.C) ont édité le Couleur Index, en trois éditions (1971, révisé en 1976 puis en 1982)[29].

I-5-8-5-Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [30].

- pigments (industrie des matières plastiques).
- encre, papier (imprimerie).
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques).

- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- carburants et huiles (industrie automobile etc.....).
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

I-5-8-6-Classification des colorants textiles

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

I-5-8-6-1-Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments [31] :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index ".

I-5-8-6-2-Classification chimique

La classification chimique est faite selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [32] :

1-Les Colorants Azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par Peter Griess en 1858.

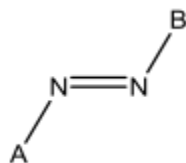


Figure I.1 : La formule chimique des colorants azoïques [32].

2-Les colorants Anthraquinoniques

Ce sont les dérivés de 9,10- anthraquinone. L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂.

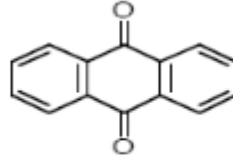


Figure I.2 : Structure d'une molécule de groupement anthraquinoniques [32].

3-Les colorants Indigoïdes

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.

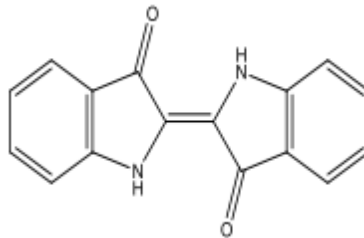


Figure I.3 : La formule chimique des colorants indigoïdes [32].

4-Les colorants Thiazines

Composés hétérocycliques contenant un atome de soufre et un autre d'azote.

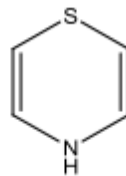


Figure I.4 : La formule chimique des colorants thiazines[32].

5- Les colorants Xanthines

Composés hétérocycliques de formule C₁₃H₁₀O, dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques.

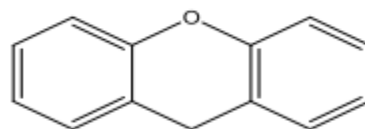


Figure I.5: La formule chimique de colorantes xanthines [32].

6- Les colorants Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



Figure I.6 : La formule chimique des phtalocyanines[32].

7-Les colorants Nitrés et nitrosés

Leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

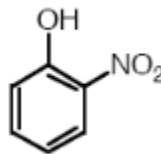


Figure I.7 : La formule chimique des colorants nitrés et nitrosés [32].

8-Les colorants Triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

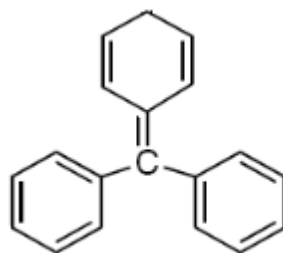


Figure I.8 : La formule chimique des colorants triphénylméthanés [32].

I-5-8-6-3-Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. 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 [33].

1-Les colorants acides ou anioniques

Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Leur solubilité dans l'eau est due à la présence au sein de leur molécule de groupes sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

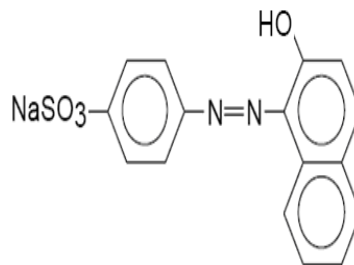


Figure I.9: La formule chimique des colorants acides ou anioniques [33].

2-Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels aminés organiques, utilisés dans la teinture de la laine et de la soie. Ils possèdent une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons 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 d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

3-Les colorants directs

Solubles dans l'eau, couvrant une large gamme de nuance et facilement applicables. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

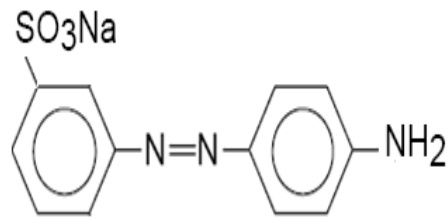


Figure I.10: La formule chimique des colorants directs [33].

4-Les colorants de cuve

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

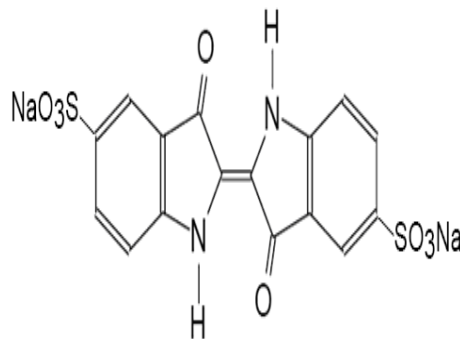


Figure I.11 : La formule chimique des colorants de cuve [33].

5-Les colorants au soufre

Ces colorants sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour une teinture foncée de coton.

6-Les colorants réactifs

Ils sont solubles dans l'eau, utilisés dans la teinture de coton, de la laine et des polyamides. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, 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.

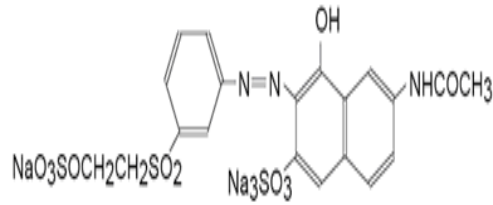


Figure I.12 : La formule chimique des colorants réactifs [33].

7-Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ils sont utilisés dans les teintures vives pour l'impression de fibres cellulosiques. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

8-Les colorants à mordants

Ils 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.

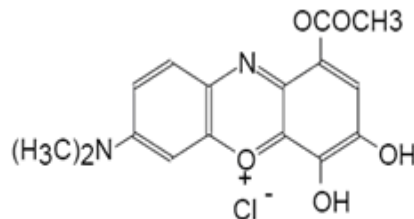


Figure I.13: La formule chimique des colorants à mordants [33].

I-5-8-7-Toxicité et dangers environnementaux des colorants

I-5-8-7-1- Cancers

Même si la plus part des colorants ne sont pas nocifs, leurs sous-produits en revanche sont bien souvent la cause de maladies car ils peuvent être cancérigènes, mutagènes et tératogènes comme des amines cancérigènes pour les azoïques.

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, mais ils ont des effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes qui apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [34,35].

I-5-8-7-2-L'eutrophisation

Sous l'action des micro-organismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'eau. Ces ions minéraux produits en trop grande quantité peuvent devenir toxiques pour la vie sous-marine et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques entraîne une prolifération anarchique et conduit à la diminution de l'oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les profondeurs des cours d'eau et des eaux stagnantes [36].

I-5-8-7-3-La sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont déversées dans le milieu récepteur via des rejets réguliers, les processus naturels de régulation (l'autoépuration du milieu) ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène « le professeur en chimie de l'environnement Stanley E. Manahan de l'université du Missouri estime que la dégradation de 7 à 8mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans 1L d'eau » [37].

I-5-8-7-4- La couleur, turbidité et odeurs

L'accumulation des MO dans les cours d'eau engendre de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs indésirables et coloration anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 6-10g /L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants sont des obstacles pour la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [38].

I-5-8-7-5-La bioaccumulation

Certaines substances ne pouvant pas être dégradées comme par l'effet de micro-organismes restent présente dans le milieu où elles se trouvent et sont donc récalcitrantes. Elles peuvent par conséquent entraîner une dispersion potentiellement nocive pour les êtres peuplant la zone [39].

I-5-8-8-Traitement des eaux

I-5-8-8-1-Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories :

- Traitement aérobie et traitement anaérobie [40].

I-5-8-8-2-Méthodes chimiques

les techniques chimiques d'oxydation sont le plus souvent appliquées pour traiter des composés organiques dangereux présents en faibles quantité, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistant à la biodégradation et enfin en post-traitement pour diminuer la toxicité aquatique. Parmi les méthodes de traitement chimique [41] :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂SO₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions,

I-5-8-8-3- Méthodes physiques

1-Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [42]. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [43] et l'osmose inverse reste la plus répandue [44].

2-Traitement physico-chimique par coagulation-floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever d'avantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [45]. Des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [46,47].

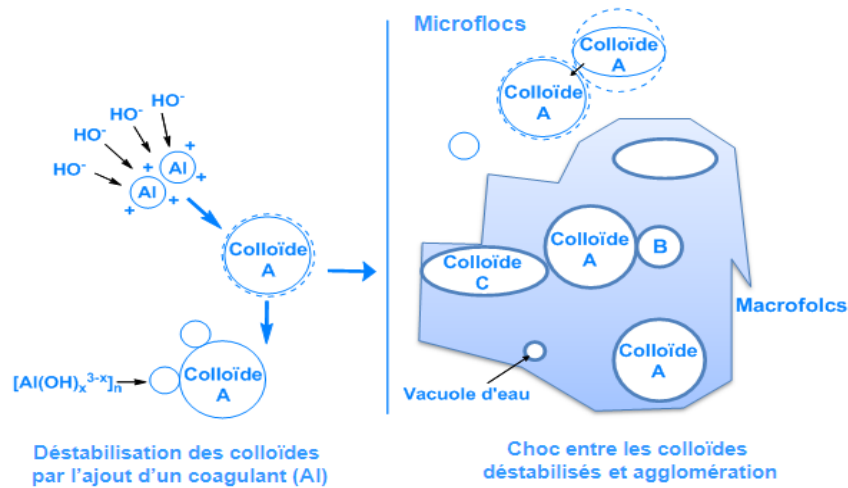


Figure I.14 : Principe de la coagulation-floculation [48].

3-Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [49, 50].

Références bibliographiques

- [1] R.François, *Éléments d'écologie, écologie appliquée : action de l'homme sur la biosphère*, McGRAW-HILL. Paris, p 452, éd (1982)
- [2] M. Mazyor, *Larousse agricole*, Paris, p 767, 4 éd (2002)
- [3] P. Stengel, S. Gelin, *Sol : interface fragile*, INRA, p 213, éd (1998)
- [4] *Journal officiel de la République Algérienne* , « Loi n°83-03 du 5 février 1983, relative à la protection de l'environnement,» *Journal Officielle*, p 250, (1983)
- [5] «Conservation Nature,» [En ligne]. Available: <https://www.conservation-nature.fr/ecologie/la-pollution-des-sols/>.
- [6] S. George Philander, *Encyclopedia of Global Warming and Climate Change*, Vols 1-3, Nsihak Benson, (2008)
- [7] C. Park, *A Dictionary of Environment and Conservation*, 1 éd., Oxford University Press, (2007)
- [8] S. Rezaei, H. Abadi, M. Sebzari, M. Hemati, F. Rekabdar, T. Mohammadi. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily ». *Waste water. Desalination*. 265: 222-228. (2011)
- [9] K.O, Agenson, Oh. Jeong-Ik, T. Urase, Retention of a widevariety of organic pollutants by differentnanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process, *Journal of Membrane Science* 225, vol 1-2, p 91-103, (2003)
- [10] E. Parlanti, K. Wörz, L. Geoffroy, M. Lamotte. Dissolvedorganicmatter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biologicalactivity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, Elsevier, vol 31, pp1765—1781(2000)
- [11] M. Eckert, G. Fleischmann, R. Jira, H. Bolt, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol 8 (1995)
- [12] E. Koller, *Traitement des pollutions industrielles*, Dunod, 2 éd, p 23
- [13] A.S. Goudie, D.J, cuff, *Encyclopedia of Global Change Environmental Change and Human Society*, UniversityPress, vol 2 (2001)
- [14] C.E, Boyd, *Chemecal analyse of somevascularaqaic plants*,p 50, (1970)
- [15] doc Thom, «vocabulaire-medical.fr,» 2016. [En ligne]. Available: <https://www.vocabulaire-medical.fr/encyclopedie/124-bacterie-germe-micro-organisme-microbe-parasite%20virus#:~:text=Tous%20ces%20termes%20appartiennent%20au,microbe%20ou%20de%20micro%20Organisme.>

- [16] Y. Mameri, Photo transformation de tensioactif anionique induite par un hydroxyde de fer (III) (goethite) en solution aqueuse, Mémoire de Magister Université Mentouri-Constantine, (2010)
- [17] A. Lounnas, Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station hamadi-kroma de skikda, Mémoire de magister, Université du 20 Août 1995 Skikda, (2008)
- [18] J. Mayet, La pratique de l'eau, le Moniteur, Mahramanlioğlu, M. Kızılcıklı I .and Biçer, I.O, J. Flour. Chem, Paris 2^{ème} éd (2002)
- [19] R. Vincent, « Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien », Thèse de doctorat, Université Paris XII Val de Marne (2003)
- [20] M.B. Goudjil, S. Bencheikeh, Etude de la pollution minérale et organique des eaux souterraines de la cuvette de Ouargla, Sud – Est Algérien, Mémoire de master, Université Kasdi Marbah Ouargla (2011)
- [21] A. Robert A. Charvat and Associates, Inc Cleveland, :coloring of plastics, 2nd éd ,(2004)
- [22] F. Delagado-Vargas, O. Paredes-Lopez, Farancisco Delagado-Vargas, Octavio Paredes-Lopez Natural colorants for Food and Nutraceutical Uses (2002)
- [23] C. Couraud, Bulletin de la Société préhistorique française Pour une étude méthodologique des colorants préhistoriques, p 104-110 T 80, n° 4, (1983)
- [24] H.L. Needles, Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes A Concise Guide, Noyes Publications, (1986)
- [25] L. Singh, V.P, Sing, Textile Dyes Degradation : A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants, Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland, p 187-204 (2015)
- [26] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [27] Chebli Derradji, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse de doctorat en sciences, Université Ferhat Abbas, Sétif (2012)
- [28] N.J, Juster, Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, p 596-601 (1962)
- [29] K. Hunger, Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications, WILEY-VCH Verlag GmbH, Co. KGaA, Weinheim, (2003)

- [30] N. Oubagha, Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire Magister en Chimie physique et analytique, Université de Mouloud Mammeri, Tiziouzou (2011)
- [31] M. Chaguer, Thèse de Magister en chimie, Université Mentouri- Constantine, (2007)
- [32] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004)
- [33] D. Fues, Encyclopédie Universalis, Les colorants, (2008)
- [34] R. Ganesh ; Fate of azodye in sludges. Th :Chim.: Virginia polytechnic institute and state university,) (1992). p.193
- [35] G. Bereket, A.Z. Aro, M.Z, Ozel, Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite, J. Colloid ; Interf. Sci, p 338-343 (1997)
- [36] I. Gulkaya, G.A, Surucu., F.B, Dilek, Importance of H₂O₂ / Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater. J. Hazard Mater, p 763-769, (2006)
- [37] S.E, Manahan, Environmental chemistry, 6^{ème} éd, Hardcover (1994)
- [38] N. Willmott, J. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to color removal from textile effluent, JSDC, 1998)
- [39] E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université Marne- La- Vallée, (1998)
- [40] A. Arbor, Carbon adsorption handbook. Science publication (1978)
- [41] N. Koprivanac, G. Bosanac Z. Grabaric, S. Papic, Treatment of wastewater from dye industry, Environ, Technol, p 385-390 (1993)
- [42] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, p 257-277, (1990)

- [43] J.S, Taylor, E.P, Jacobs, Water treatment membrane processes. MCGRAW HILL (New-York, NY, (1996)
- [44] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, p 257-277, (1990)
- [46] Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1. (2000).
- [47] P.C, Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem, Technol Biotechnol, p 289-302 (1998)
- [48] A. Trovarelli, Catalysis by ceria and related materials, Imperial College Press, London, vol 2, (2001)
- [49] S .D Lambert, N. J. D. Graham, C. J. Sollars, G. D. Fowler, Evaluation of inorganic adsorbents for removal of problematic textile dyes and pesticides, Wai ScL .Tech, vol 36, N° 2-3, p173-180, (1997)
- [50] K.R, Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol, Vol 36, Issues 2-3, p 189-196, (1997).

Chapitre II :

L'adsorption et les différents adsorbants

II- L'adsorption

II-1- Introduction

L'adsorption est l'accumulation (concentration) à la surface d'un solide ou d'un liquide, soumis à une atmosphère gazeuse, d'ions, molécules et particules colloïdales provenant de la phase vapeur et qui modifient les propriétés physiques et chimiques. L'espèce adsorbée est l'adsorbat et la surface adsorbant est l'adsorbant [1]. Il est compréhensible que si une substance dissoute tend à diminuer la tension superficielle, et donc l'énergie interne du système, sa concentration dans la couche superficielle soit plus élevée que dans la solution elle-même.

Il existe quatre paramètres remarquables :

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

(Argile, silice, ...) possèdent des surfaces spécifiques variables.

II-2-Type d'adsorption

On distingue les types d'adsorption suivante :

II-2-1-Adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [2,3].

II-2-2-Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption

chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption. Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique [4].

II-3-Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [5,6]:

II-3-1- La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique [5].

II-3-2- Nature de l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- De sa concentration,
- De sa solubilité : selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [5].

II-3-3-Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit:

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m²/g, caractéristique d'une très forte micro porosité ;

- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc). Conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant;
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération [5].
- La porosité : est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [7]. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface de l'adsorbant.

II-3-4- La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, Phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [8].

II-3-5- pH du milieu à traiter

L'élimination des métaux par adsorption dépend du pH du milieu à traiter vu que ce dernier influence la charge de surface des supports et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [9,10]. La technique de traitement dépendra de ce paramètre. Il est donc indispensable de l'optimiser.

II-3-6-Temps de contact

La durée de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant détermine le taux d'élément adsorbé. Ainsi, la durée de contact favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [11].

II-4-Isothermes d'adsorption

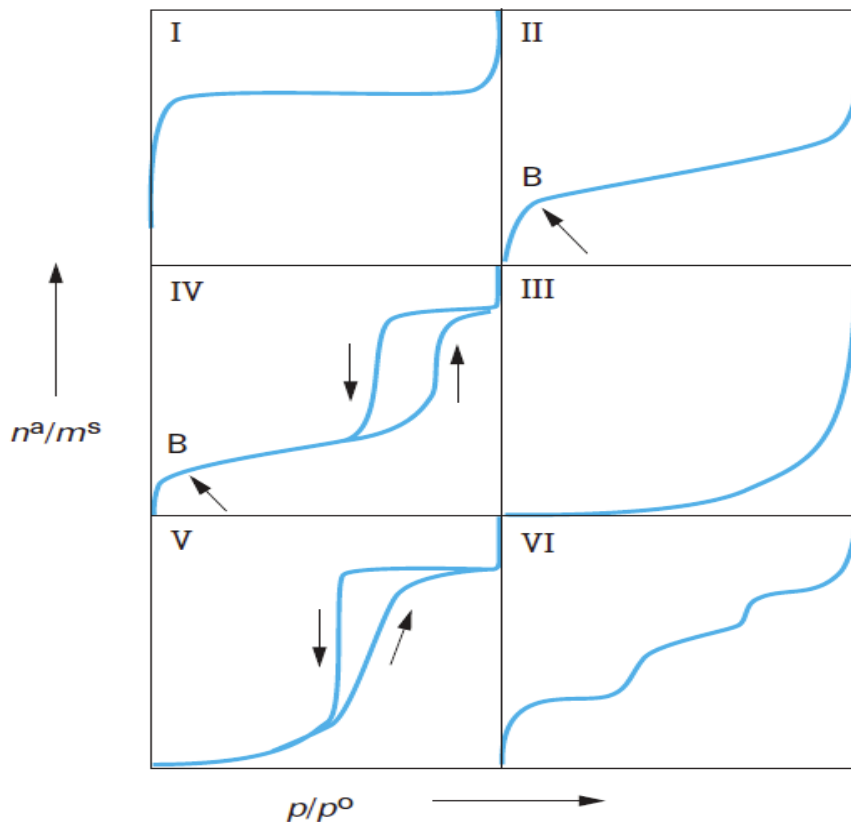


Figure II.1 : Les six types d'isothermes selon la classification IUPAC [12].

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée. Selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [12] les isothermes d'adsorption peuvent être classés en six types (figure II.1).

II-4-1- Les isothermes du type I

Sont caractérisées par une augmentation rapide de la quantité adsorbée à faibles pressions d'équilibre suivie d'un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante, traduisant une saturation du substrat. Cette isotherme est typique d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores 1 avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

II-4-2- Les isothermes du type II

Sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. Cette isotherme est obtenue lors de l'adsorption sur des surfaces non poreuses (surfaces ouvertes) ou macroporeuses à la surface desquels la couche

adsorbée s'épaissit progressivement correspondant à une adsorption multicouche. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Ces isothermes sont de loin les plus couramment rencontrées.

II-4-3- Les isothermes de type III

Sont assez rares, elles reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et le substrat, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante, cela s'explique par les fortes interactions entre molécules adsorbées. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

II-4-4- Les isothermes de type IV

A la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses; pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion), cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des substrats mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire, c'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène, la présence d'une hystérèse est liée à la condensation capillaire dans les mésopores.

II-4-5- Les isothermes de type V

Reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II-4-6- Les isothermes de type VI

Présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur des surfaces non-poreuses énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

II-5-Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La (figure II.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes [8].

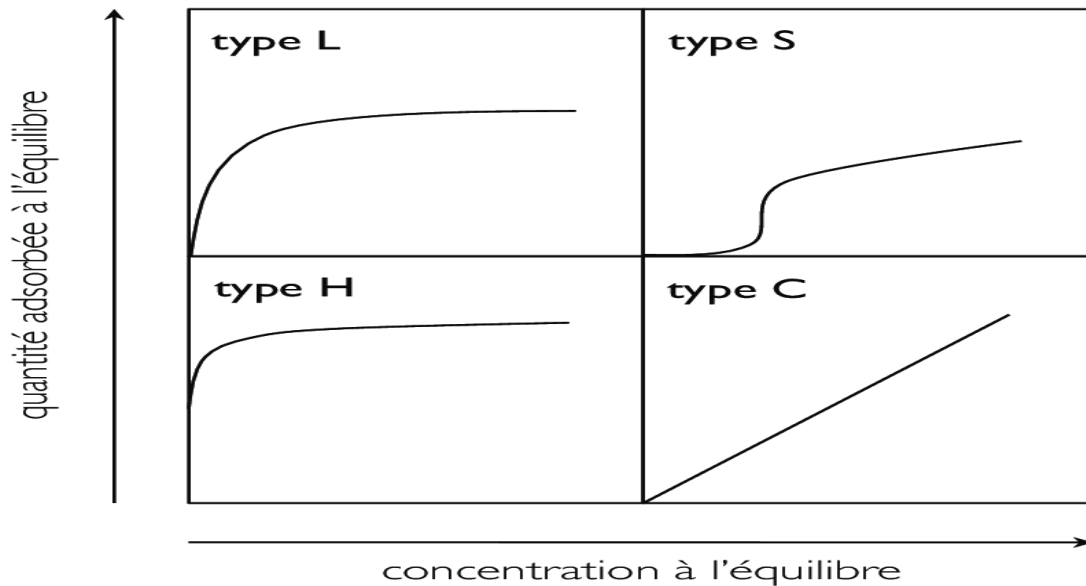


Figure II.2 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure [8].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [13].

II-5-1- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, 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.

II-5-2- 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.

II-5-3- 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.

II-5-4- 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.

II-6-Mécanisme d'adsorption

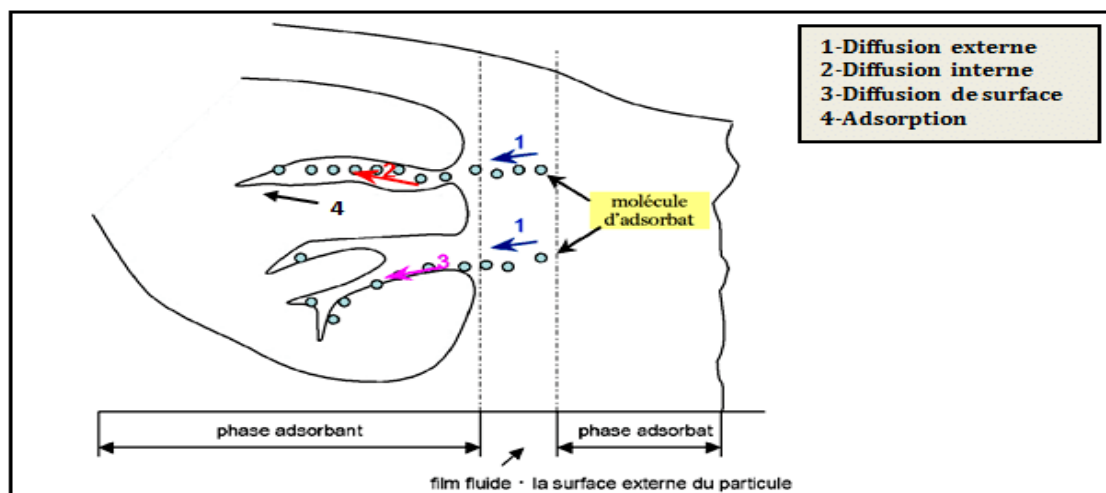


Figure II.3 : Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant [14].

Le mécanisme d'adsorption se déroule en plusieurs étapes : il y a le transfert du soluté du liquide vers l'adsorbant qui se déroule en trois étapes. Ces dernières sont présentées à la (figure II.3). Par la suite, il y a après l'étape d'adsorption proprement dite. Ces quatre étapes contrôlent la cinétique globale de l'adsorption.

Les quatre étapes du mécanisme d'adsorption sont [15] :

1-Le transfert de masse externe : Lors de cette étape, l'adsorbât se déplace de la couche externe d'hydratation vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. Cette étape dépend de l'agitation essentiellement.

2-Le transfert de masse interne macroporeux : Il y a diffusion des molécules de la surface de l'adsorbant vers l'intérieure à travers les macropores.

3-Le transfert de masse interne microporeux : Lors de cette étape, les molécules sautent entre les sites d'adsorptions à travers les micropores.

4-La cinétique d'adsorption intrinsèque : C'est l'adsorption proprement dite, c'est-à-dire la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant. Pour le cas d'adsorption physique, cette étape est très rapide. La cinétique globale d'adsorption est limitée par l'étape de diffusion du soluté [16].

II-7-Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les lois les plus utilisées.

II-7-1-Modèle de Freundlich

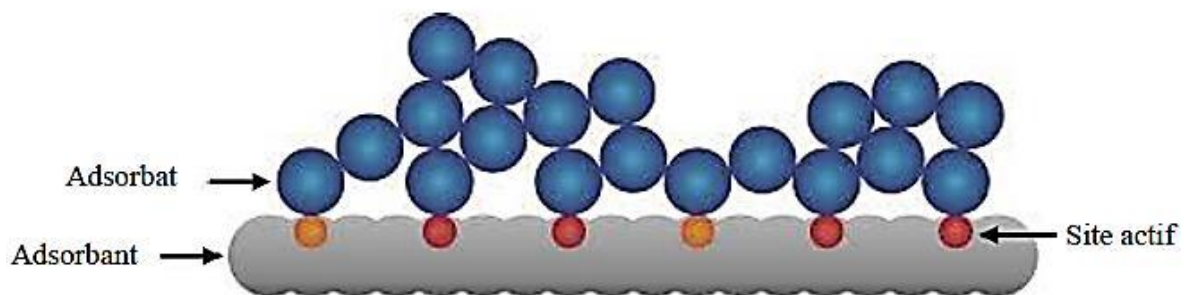


Figure II.4 : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [17].

Le modèle simple et empirique de Freundlich VAN BEMMELEN (1888) [18].FREUNDLICH, (1909) [19] est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

$$q_e = K_F \cdot C_e^n \quad (II.1)$$

La forme exploitée la plus courante est le tracé en échelle logarithmique des variations de q_e en fonction de C_e :

$$\log q_e = \log K_F + n \log C_e \quad (II.2)$$

Une autre exploitation possible des résultats par l'isotherme de Freundlich consiste à tracer en échelle logarithmique les variations du coefficient de distribution K_d en fonction de q_e :

$$\log K_d = \frac{1}{n} \log K_F + \left[\frac{(n-1)}{n} \right] (\log q_e) \quad (II.3)$$

K_F est une constante qui est relative à la capacité d'adsorption. Comme C_e est souvent exprimé en mg.l^{-1} et q_e en mg.g^{-1} , l'unité de K_F est $(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$. En accord avec HASLEY (1952) [20], la relation entre K_F et la capacité maximum d'adsorption (q_m) est :

$$K_F = \frac{q_m}{C_0^n} \quad (II.4)$$

La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

La constante « n » est très souvent remplacé par « $1/n$ » ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C [21].

II-7-2- Isotherme de Langmuir

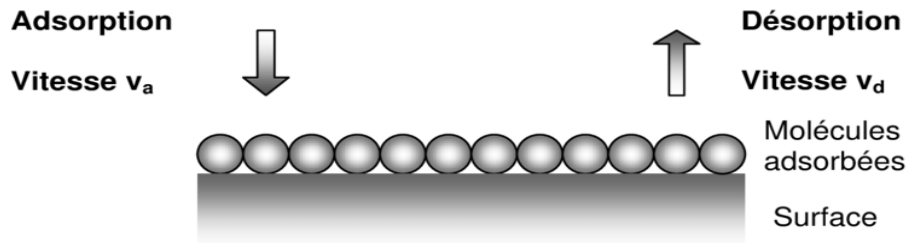


Figure II.5: Adsorption d'une monocouche selon le modèle de Langmuir [22].

Le deuxième modèle le plus communément utilisé est celui de Langmuir. Les hypothèses initiales sont que le solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (Q_m), que tous les sites actifs sont identiques, qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique d'équilibre K^0 [23].

$$K^0 = \frac{(a_{\text{complexe}})_{\text{éq}}}{(a_{\text{site libre}})_{\text{éq}}} (a_{\text{soluté}})_{\text{éq}} \quad (\text{II.5})$$

En remplaçant les activités par des concentrations et K^0 par K_L , l'équation devient

$$K_L = \frac{Q_e}{C_e(Q_m - Q_e)} \quad (\text{II.6})$$

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} = \theta \quad (\text{II.7})$$

θ : Taux de recouvrement.

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L).

K_L : constante de Langmuir.

q_m : la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Des développements de l'équation 8 conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature [24], deux d'entre elles sont très couramment utilisées.

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{Q_m C_e K_L} \quad (II.8)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} C_e + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (II.9)$$

Quand Q_e et Q_m sont exprimées en mg.g^{-1} et C_e en mg.L^{-1} , la constante K_L est exprimée en L.mg^{-1} . Notons que K_L est souvent appelée « b » ou encore « L » et que certains auteurs définissent le rapport R_L (équation II.10) comme une grandeur sans unité [25].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (II.10)$$

D'où Si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 0$ l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible.

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes [26] :

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La surface est recouverte au maximum par une couche ;
- La réaction d'adsorption est réversible ;
- La surface est énergiquement homogène ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

II-8-Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans les opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption, présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser, pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes, qui déterminent la vitesse globale du processus [27]. Ces étapes sont :

- Le transfert de masse externe impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbat au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, qui implique la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape de transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. Cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption [28].

II-8-1- Modèle de pseudo premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant : [29].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (II.11)$$

Où :

K_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (II.11) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (II.12)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e et K_1 [30]. (Avec « q_e » et « q_t » sont respectivement les quantités d'adsorbat à l'équilibre et à l'instant « t » (mg/g), K_1 est la constante de la vitesse d'adsorption pour le premier ordre. En traçant la droite « $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ », K_1 est la pente de cette droite et « $\ln(q_e)$ » en est l'ordonnée à l'origine.)

II-8-2-Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [29].

Les hypothèses de ce modèle sont [31]:

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption.

Le modèle de pseudo-second ordre [32,33] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (II.13)$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t .

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre.

L'intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{1}{dt} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (II.14)$$

Où K_2 représente la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre (g/ (mg.min)).

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues grâce à la représentation : $t/q_t = f(t)$, où $(1/q_e)$ est la pente et $(1/K_2 \cdot q_e^2)$ est l'ordonné à l'origine [34].

II-9- Les différents adsorbants

Tous les solides sont considérés comme adsorbants, mais ceux utilisés pour l'adsorption industrielle doivent avoir une surface spécifique importante ($> 100 \text{ m}^2/\text{g}$), reflétant une grande porosité. La surface spécifique d'un adsorbant est la surface active totale par unité de masse ou volume. Les matériaux adsorbants sont des solides microporeux (ayant des pores de tailles $< 2 \text{ nm}$) ou mésoporeux (ayant des pores de tailles allant de 2 à 50 nm). Ils peuvent être naturels ou synthétique et sous forme de granulé, poudre, d'extrudés ou tissu [35].

Les adsorbants industriels les plus utilisés pour le traitement des eaux sont le charbon actif, le gel de silice et la zéolite. Le choix d'un adsorbant dépend principalement de son but



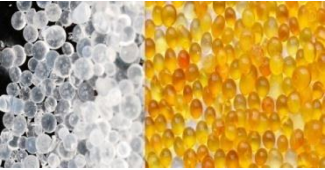

d'application. D'une façon générale, un adsorbant industriel doit avoir les caractéristiques suivantes [15,36]:

- une capacité d'adsorption importante ;
- une régénération facile ;
- une bonne sélectivité ;
- une cinétique rapide ;
- une bonne résistance mécanique, chimique et thermique ;
- un faible coût.

II-10-Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [37].

Adsorbant	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
*Charbon actif 	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
*Zéolithes 	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
*Gels de silice 	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
*Alumines activées 	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II-11-Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par L'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de «Control environnemental ». Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations deséparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la Phase de régénération. [38,39].

II-11-1-Les caractéristiques de charbon actif

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation, etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [40].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [41], permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

II-11-2-Les types de charbon actif

Les différents types de charbon actif [42].

II-11-2-1-Charbon actif en poudre (CAP)

- Des particules avec une taille de moins de 0,18 mm.
- Il est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.
- Il est 2 à 3 fois moins cher que le (CAG) [42].



Figure II.6 : Charbon actif en poudre (CAP).

II-11-2-2-Charbon actif granulé (CAG)

- Des particules de forme irrégulière de taille allant de 0,2 mm à 5 mm.
- Utiliser pour des applications en phases liquide (le traitement des eaux) et gazeuse.

Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée, avec une grande capacité d'adsorption [42].



Figure II.7 : Charbon actif granulé (CAG).

II-11-2-3-Le charbon actif extrudé (CAE)

De forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. -est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, et de sa faible teneur en poussière [42].



Figure II.8 : Charbon actif extrudé (CAE).

II-11-2-4-Les charbons actifs en tissu (CAT)

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température

puis activés. Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sont facilement manipulables [43].



Figure II.9 : Charbon actif en tissu (CAT).

II-11-3-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 II.10).

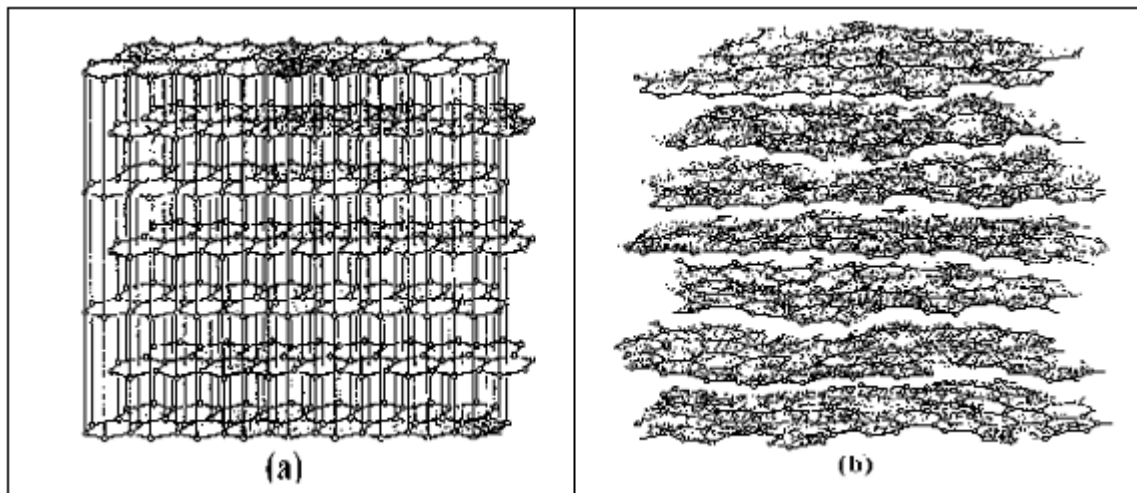


Figure II.10 : Structure cristalline du graphite (a) et du charbon actif (b) [44].

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 [45].

Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [46,47].

II-11-4-Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [48].

Il s'agit des :

- Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ($0,5$ à $2 \text{ m}^2/\text{g}$) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption
- Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à $75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.
- Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

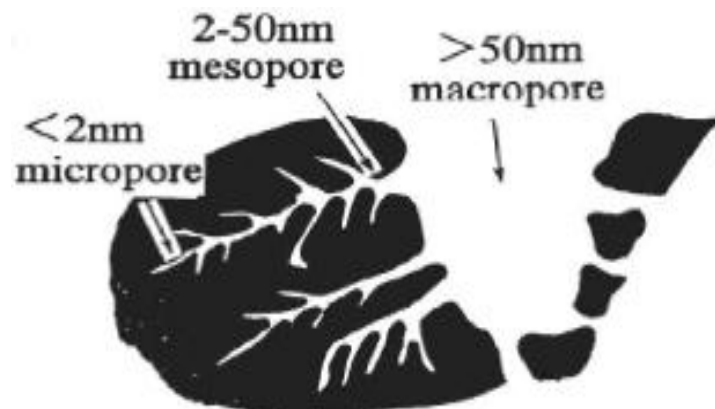


Figure II.11 : Structure des pores du charbon actif [49].

II-11-5-La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique en ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.12).

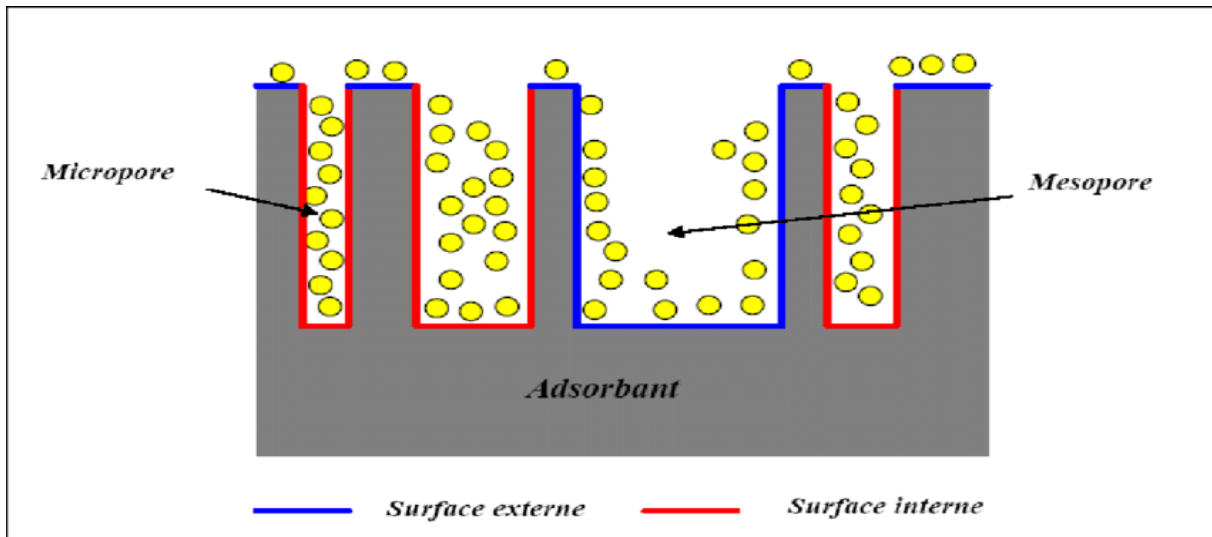


Figure II.12: Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [50].

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon.

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [50].

Références bibliographiques

- [1] E. Koller, Génie chimique, L. Robert, « Techniques de l'ingénieur – Génie des procédés », Adsorption. Ruthven D. M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley, p 397, (1984).
- [2] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2012/2013).
- [3] A. Bouaziz, Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotusmutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, (2009).
- [4] M. H. Rachidi, Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. avenue Ibn Battouta, BP. 1014, Rabat, Maroc (1994).
- [5] M. Mekaoui, Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat. (2001)..
- [6] F. Bouchemal et S. Achour., Essais d'Adsorption de la Tyrosine sur Charbon Actif en Grains et en Poudre, Larhyss Journal, Vol.6, p. 81-89. (2007).
- [7] R. Ubago-perez, F. Carrasco-marin, D. Fairen-jimenez, Moreno-castilla ,Granular and Monolithic activated carbons from KOH activation of olive stones ,Microporous and MesoporousMaterials, 92,p. 64-70. (2006),
- [8] Giles H. et Smith D. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical », Journal of Colloid and Interface Science, 47(3), p. 755-765, (1974).
- [9] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et M. Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, Vol. 141, p. 77–85, (2007).
- [10] S. Paul, D. Bera, P. Chattopadhyay et L. Ray. Biosorption of Pb (II) BY Bacillus Cereus M116 Immobilized In Calcium Alginate Gel. Journal for Hazardous Substance Research, Vol. 5. (2006).
- [11] H. Chaair, Optimisation de la synthèse en continu des phosphates de calcium, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (1993).
- [12] K. S. W. Sing. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chemistry, 57(4) :603–619, 1985.
- [13] N. Bouanima, ; Modalisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution, Mémoire de Magister Université Mentouri - Constantine, Algerie.2009

- [14] C. Manole Crenga Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradable (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de Doctorat en génie des procédés et de l'environnement. Université de Toulouse, France (2007).
- [15] L.M Sun , et F. Meunier. « Adsorption, Aspects théoriques ». Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires, vol. Base documentaire : TIB332DUO, no ref. article : j2730. (2003).
- [16] R. Ortega. « Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux : Application au traitement des biogaz ». Thèse de doctorat en génie des procédés. Nantes, Nantes, École National Supérieure des Technique Industrielle et des Mines de Nantes.164 p. (2009).
- [17] M. Safa., Étude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université de Mascara, (2015).
- [18] J.M . Van Bemmelen, Die Adsorption Verbindungen und das Adsorption vermoögen der Ackererde. Die Landwirtschaftlichen Versuchs – Stationen , 35 , 69 – 136 , (1888).
- [19] H. Freundlich Kapillarchemie. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany (1909).
- [20] G.D . Halsey , The role of surface heterogeneity, Journal of Advanced Synthesis and Catalysis , 4 , 259 – 269, (1952).
- [21] D.A. Boast, J. Amer. Leather Chemists Assoc. large scale chrome recovery from chrome wash liquors , 83, 17-23, (1988).
- [22] S. Portal, Corrosion de verres de silicate analyse texturale de la couche d'alteration thèse de doctorat l'université de Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc France,(2001) .
- [23] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, 40, 1361–1403, (1918).
- [24] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Hazardous Materials, 147, 381-394, (2007).
- [25] K.R. Hall, L.C. Eagleton ,A. Acrivos , T. Vermeulen. Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant patterns conditions, Industrial and Engineering ChemistryFundamentals , 5 (2), 212-223, (1966).
- [26] H. Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de doctorat, Université de Grenoble Alpes en Chimie organique, (2015).
- [27] A. Azzouz. Cinétique chimique, Berti Editions Alger. (OPU), (1991)
- [28] L. ROBERT; opération unitaire « adsorption », technique de l'ingénieur, j2730 a-9, (2000)
- [29] M. Djebbar, argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants. Thèse de doctorat. Université d'Oran, Algérie. (2014).

- [30] E.L. Cochrane et al ;«A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media » ; Journal of hazardous materials,Volume 137 , page : 198-206 , ,(2006).
- [31] B, BERRIMA. Etude structurale et chimique de la lignine d'Alfa et sa valorisation comme macromonomère et/ou précurseur du charbon actif. Thèse doctorat, Université Grenoble Alpes, (2015).
- [32] I. Bouaziz karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, thèse de doctorat université de Toulouse.(2014).
- [33] W. Fritz, et E.-U. Schluender, Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solutions on activated carbon. Chemical Engineering Science, vol. 29, no 5, p. 1279-1282 , (1974).
- [34] Y.S. Ho, G. McKay,« Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes» , Process Biochemistry , Volume 34 , N°5 , (1999).
- [35] Koller, Emilian.. Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols, Boues, 2e éd. Coll. « TECHNIQUE ET INGÉNIERIE ». Paris: DUNOD, l'usine nouvelle, 570 p , (2004).
- [36] L.M Sun , F. Meunier et G. Baron. « Adsorption Procédés et applications ». Techniques de l'ingénieur Production des médicaments, vol. base documentaire, TIB610DUO, no ref. article : j2731, (2005).
- [37] L.M Sun et F.Meunier. Adsorption : Aspects théoriques, techniques de l'ingénieur J2730, (2007).
- [38] S. Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse, (2007).
- [39] M. Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, (2008).
- [40] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, Lyon (2009).
- [41] R. Kumar, M.A. Barakat, Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal , 226. 377–383, (2013).

- [42] T. Djidel ,étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grain d'olives et application sur des rejets industriels, diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran,(2011).
- [43] E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromaticorganic acids onto high area activatedcarboncloth in relation to wastewater purification. J Hazard Mater. B136, 542–552, (2006).
- [44] J .De Laat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Thèse de doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, (1988).
- [45] J.T. Cookson, Adsorption Mechanismes: the chemitry of organic adsorption on activatedcarbon, Edited by chrimisinoff P. N. and Ellerbush.F;Ann Arbor science, ,USA, ,210-238 , (1978).
- [46] J. S Matson and H. B. Mark, Activatedcarbon, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 123-140, (1971).
- [47] V. L. Snoyink and Weber W. J., J. Environ Sci.Tech, 1, 228-234 , (1967).
- [48] P.W. Atkins, adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edited by Oxford University press, Oxford 8,123-254 , (1978).
- [49] A. Elabed, *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique*, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc , (2007).
- [50] C.C Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse,(2007).

Chapitre III :

Étude expérimentale

III-1- Introduction

Notre travail expérimental a été réalisé au laboratoire pédagogique de filière Chimie Analytique dans l'université Mohamed El Bachir El Ibrahimi -Bordj Bou Arreridj-.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, la température sur l'adsorption du jaune tubantin GR sur deux charbons actifs (commercial, café) et de discuter les résultats obtenus. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer la capacité d'adsorption entre deux charbons actifs.

III-2-Les appareillages**III-2-1-Appareille Ultra-violet (Shimadzu UV-1700)**

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert, qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [1].

III-2-2-Centrifugeuse (Sigma 4-16S)

Une centrifugeuse est un appareil destiné à imprimer une force centrifuge, grâce à un mouvement de rotation, à un mélange généralement liquide/solide. La force centrifuge est une accélération qui s'exerce vers l'extérieur de l'axe de rotation et permet la sédimentation au fond du tube des particules les plus lourdes, le liquide plus léger surnageant (Nous utilisons ce dispositif pour séparer la solution de colorant et le charbon)[2].

III-3-Adsorbats et Adsorbant**III-3-1-Adsorbats**

L'adsorbats étudiés est le C.I.Jaune réactif 135 qui est un colorant direct soluble dans l'eau.

Tableau III.1 : caractéristiques de colorants JR 135 [3].

Le colorant	C.I.Jaune réactif 135,C.I.24925
Structure moléculaire (Classe azoïque)	
Masse moléculaire	1769.95
Formule moléculaire	$C_{52}H_{30}Cl_6N_{18}Na_6O_{20}S_6$

III-3-2-Adsorbant

L'adsorbant utilisé est le charbon actif commercial et le charbon préparé à partir du café

Tableau III.2 : Caractéristiques de charbon actif commercial.

Formule	C
Masse moléculaire (g/Mol)	12
Solubilité dans l'eau %	1.2
Zn ppm	7
Fe %	0.02
Ca%	1

III-4-Préparation de charbon

Pour la préparation du charbon actif nous avons retenu un traitement physicochimique, sur la base des données bibliographiques [4].

III-4-1- Préparation de la matière première

Dans un premier temps, notre poudre de café a été lavé avec l'eau de robinet, afin d'éliminer les impuretés, ainsi que les substances hydrosolubles jusqu'à l'obtention d'une eau de lavage assez transparente. Séchés à l'étuve à 100°C durant 24heures.

III-4-2-Pyrolyse

Le matériau a été introduit dans un four à moufle réglée à 600 °C, et maintenu à cette température pendant une heure. La pyrolyse du marc de café est effectuée en portant le précurseur de la température ambiante à la température finale de pyrolyse avec une montée linéaire. Puis refroidi à l'air libre jusqu'à température ambiante.

L'échantillon pyrolysé est lavé à l'eau distillée bouillante, séché dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures. Après broyage et tamisage des échantillons.

III-4-3-L'activation chimique

L'activation chimique a été réalisée par l'acide phosphorique (H_3PO_4 3.5 mol/L), sous une température comprise entre 110°C sous reflux pendant 1 h.

Les résidus ont été éliminés par un lavage avec l'eau distillée jusqu'à pH= 7 Le charbon actif lavé a été séché dans l'étuve à 105°C, jusqu'à l'évaporation totale de l'eau (la masse soit constante).

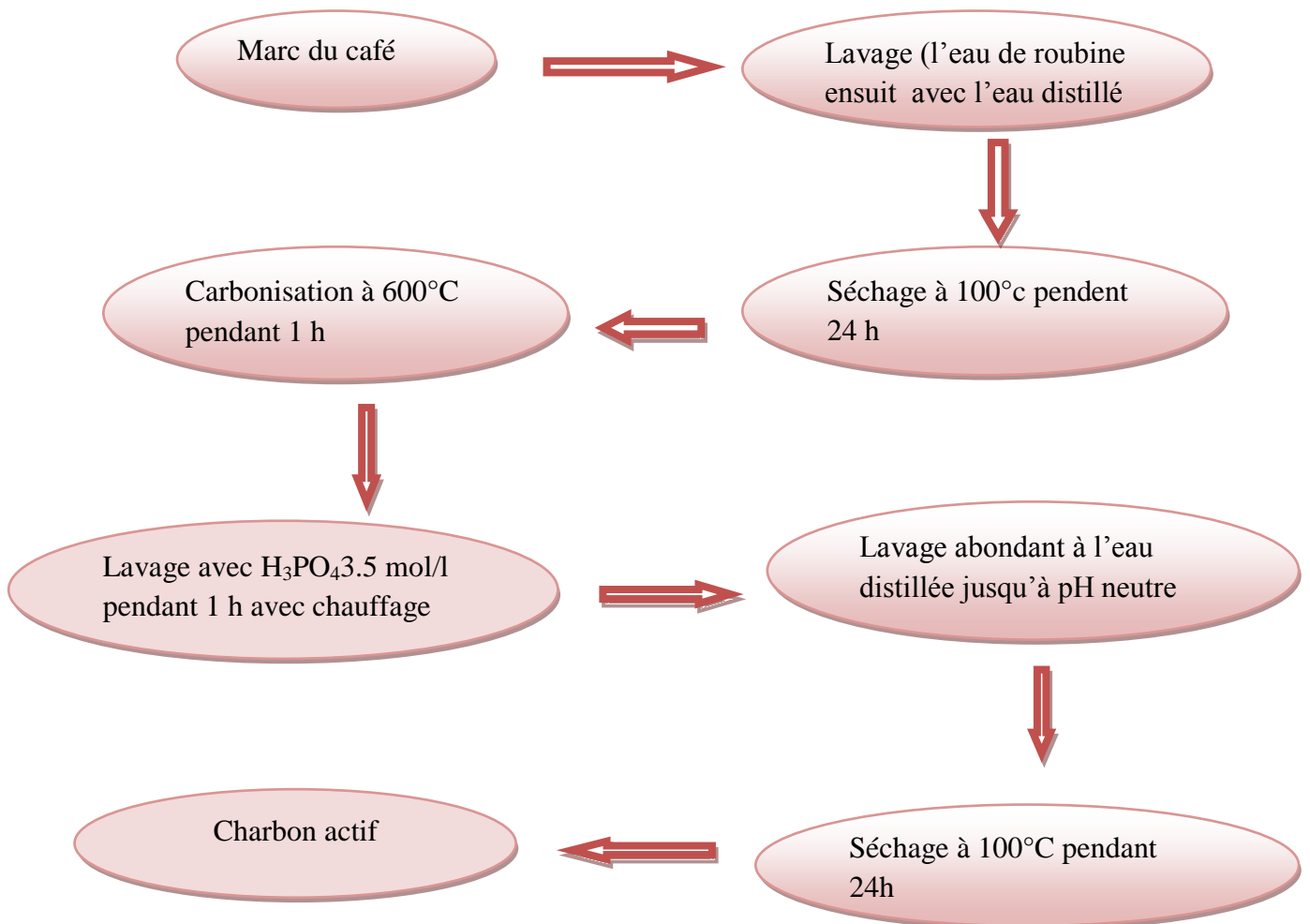


Figure III.1 : Protocole expérimentale de la préparation de charbon.

III-5-Méthodologie

III-5-1-Loi de Beer-Lambert : (Analyse par spectrophotomètre UV-Visible)

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique, en utilisant la loi de Beer-Lambert [5]:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (III.1)$$

Avec:

A : Absorbance.

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

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

L : épaisseur de la cellule optique (cm).

III-5-2-Mode en batch

Les essais d'adsorption du colorant sur charbon actif commercial et préparé ont été effectués comme suit :

- on a prélevé des volumes de solution mère (1 g/L) de colorant puis diluée à des concentrations (10, 15, 20, 30, 40 et 50 mg/L)
- Des doses en CAC et CACa de 0.15g ont été introduites aux échantillons précédents ;
- L'ensemble est maintenue sous agitation pendant une heure et demi ;
- Après des fractions du temps bien déterminées (10 min, 20 min, 30 min,... ect), des échantillons sont prélevés puis contenu des différents tubes est centrifugé et le surnageant est analysé par UV- visible afin de déterminer les teneurs résiduelles de colorant.

Tableau III.3 : les variations des paramètres.

Les paramètres	Les valeurs
pH	(3-5-7-9-11)
Temps de contact (min)	90
Température (°C)	(amb-30-40-50)
Concentration (mg/L)	(10-50-20-30-40-50)
Masse de charbon (g)	0.15

III-5-3-La capacité d'adsorption

Elle a été calculée en utilisant la formule suivante [6]:

$$Q_t = (C_0 - C_e) \frac{v}{m} \text{(III.2)}$$

Q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g).

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/L).

C_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/L).

v : Le volume de la solution (L).

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

III-5-4- Le rendement d'élimination du colorant

La détermination du taux d'élimination du colorant, noté **R** et exprimé en pourcentage (%), il est défini par [6]:

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

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/L).

III-6-Choix de la longueur d'onde (λ_{\max})

La longueur d'onde (λ_{\max}) est déterminée après un balayage compris entre 300 et 800 nm, sur un échantillon de solution de colorant de concentration 10 mg/L, à différentes valeurs de pH (acide, basique et neutre). Les résultats sont donnés dans la (figure III.2).

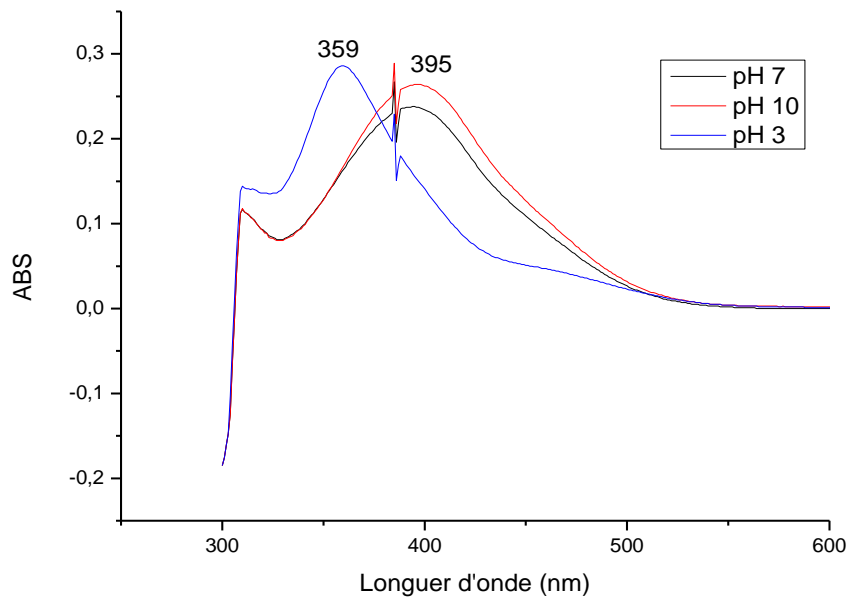


Figure III.2 : Spectre UV-Visible de la courbe λ_{max} .

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne deux bandes d'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda_{max}=395$ nm pour les milieux basique et neutre, $\lambda_{max} = 359$ nm pour le milieu acide.

III-7-Courbe d'étalonnage

Nous avons établi deux courbes d'étalonnages dans un domaine de concentration allant de 1 à 10 mg/L, préparées par dilution de la solution mère de concentration 1 g/L, à température ambiante. Les résultats obtenus sont illustrés sur la (figure III.3).

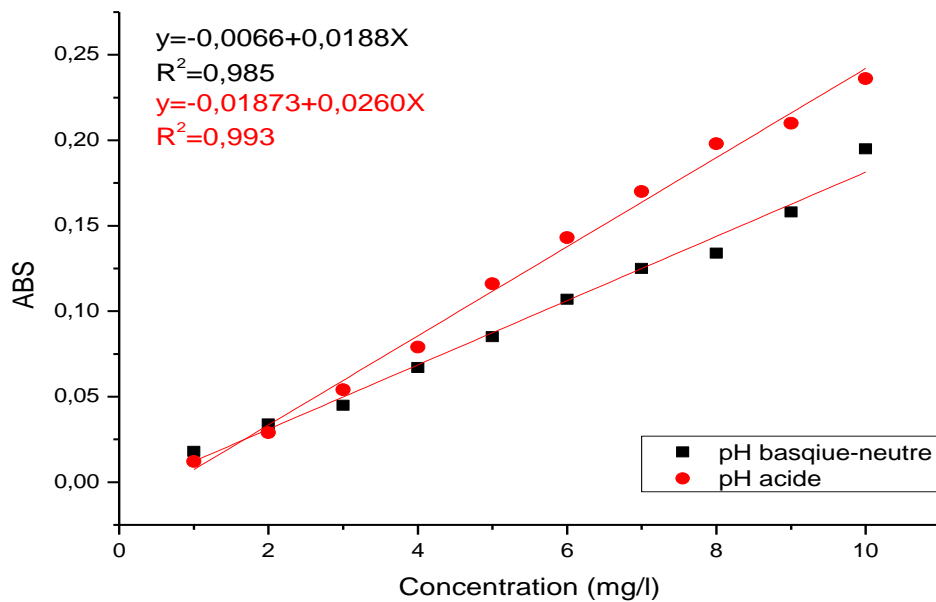


Figure III.3: Les courbes d'étalonnage de JR 135.

Les deux courbes obtenues sont linéaire et la loi de Beer Lambert est vérifiée.

III-8-pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle [7]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de solution chlorure de sodium en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 3 et 11) par addition des solutions NaOH, HCl. On ajoute ensuite à chaque flacon 0.15 mg de charbon. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par les zéro donne le point isoélectrique (Figure III.4).

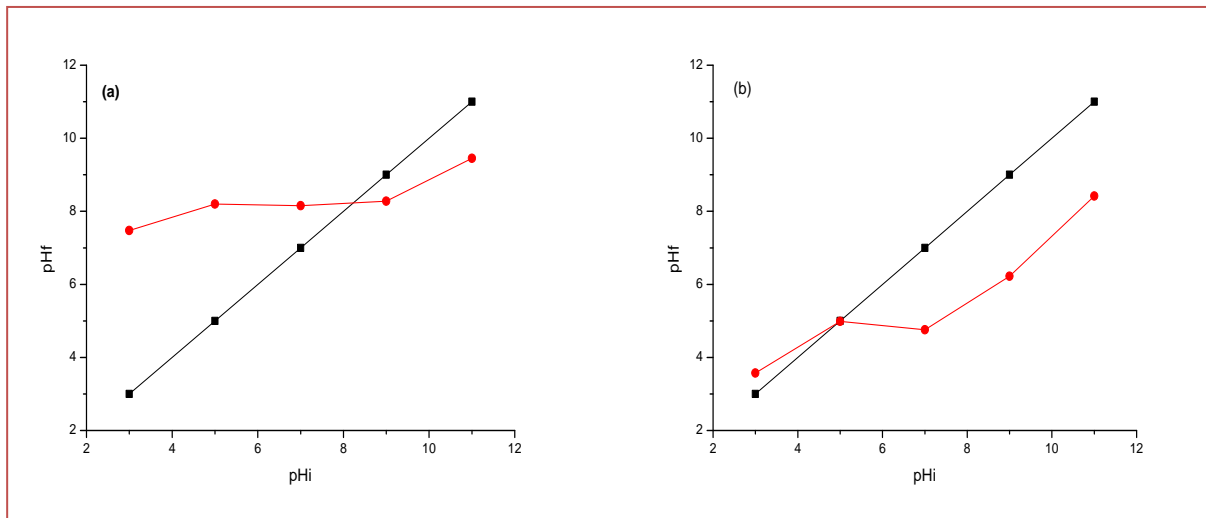


Figure III.4: Détermination de pH_{PCN} (a) CACa, (b)CAC.

(Masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 24h).

Le pH du point de charge nulle de CACa est supérieur à la neutralité ($pH < 7$) Elle est de 8,231. Et pour le CAC est inférieur à la neutralité ($pH < 7$) Elle est de 5.

III-9-Etude paramétrique

III-9-1-Effet temps de contact

La cinétique d'adsorption du colorants sur les deux charbons a été réalisée avec des solutions de jaune réactif à une concentration de 10 mg/L, masse du charbo nm= 0.15g à température ambiante, l'ensemble est soumis en agitation pendant 90min. La (figure III.5) présente les quantités des colorants adsorbés sur CACa et CAC en fonction du temps de contact.

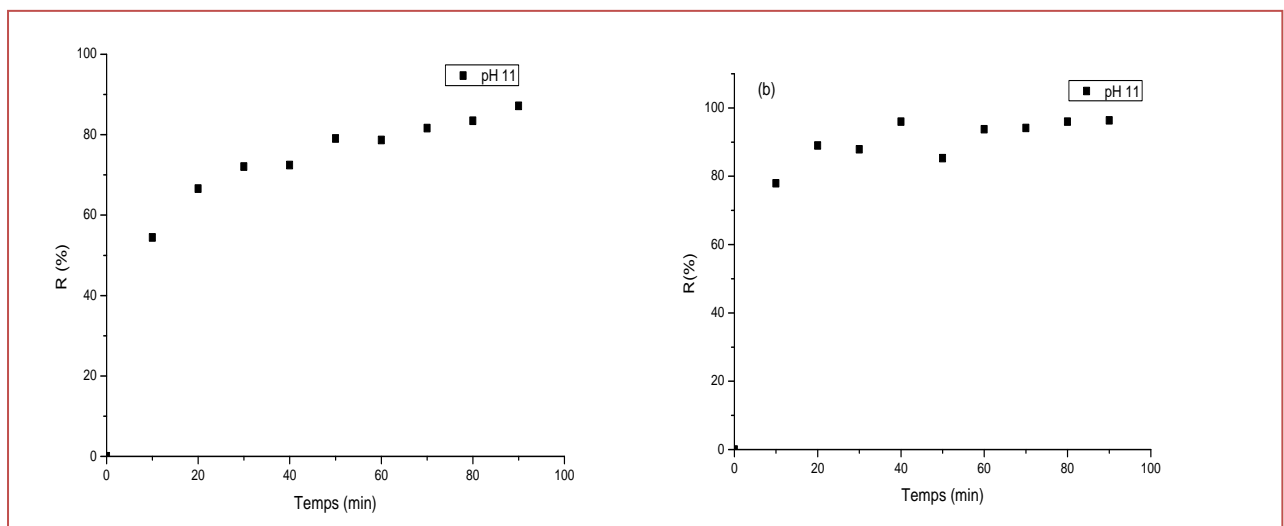


Figure III.5: Effet du temps de contact sur l'adsorption du JR 135pour,(a)CACa,(b)CAC.

($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, masse de charbon = 0,15g , $pH=11$ et $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$)

La cinétique d'adsorption des JR 135 montre que le rendement d'adsorption (R%) des JR 135 augmente avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau à 50 min pour le CACa qu'il correspond à la saturation des sites actifs,[8]avec un taux d'élimination d'environ de 78.87 % et 60 min pour CAC qui a un rendement R= 93.56%. De plus, il a été constaté que l'adsorption des JR 135 est rapide pendant les 10 premières min, suivie d'une durée plus longue avec une tendance à la saturation jusqu'à 50 min (CACa) / 60min (CAC). Ensuite, l'adsorption est quasi constante et l'équilibre est atteint.

La phase initiale rapide s'explique par un nombre accru de sites d'adsorption sur le CAC, un résultat en accord avec ceux rapportés [8].Par conséquent, le temps d'agitation est fixé à 90 min pour toutes les expériences par lots.

III-9-2-Effet du pH

Pour mieux comprendre le phénomène d'adsorption des différents types d'adsorbants (CAC- CACa), il est nécessaire de déterminer le meilleur pH qui favorise l'adsorption du JR 135, nous préparons des échantillons d'une solution de jaune réactif, un volume de 100 ml, chaque échantillons est réalisé à des pH différents (3, 5, 7, 9 et 11).

On garde les mêmes paramètres : masse de charbon, temps de contact, la concentration et la température. Les résultats obtenus sont illustrés sur les (figures III.6, III.7).

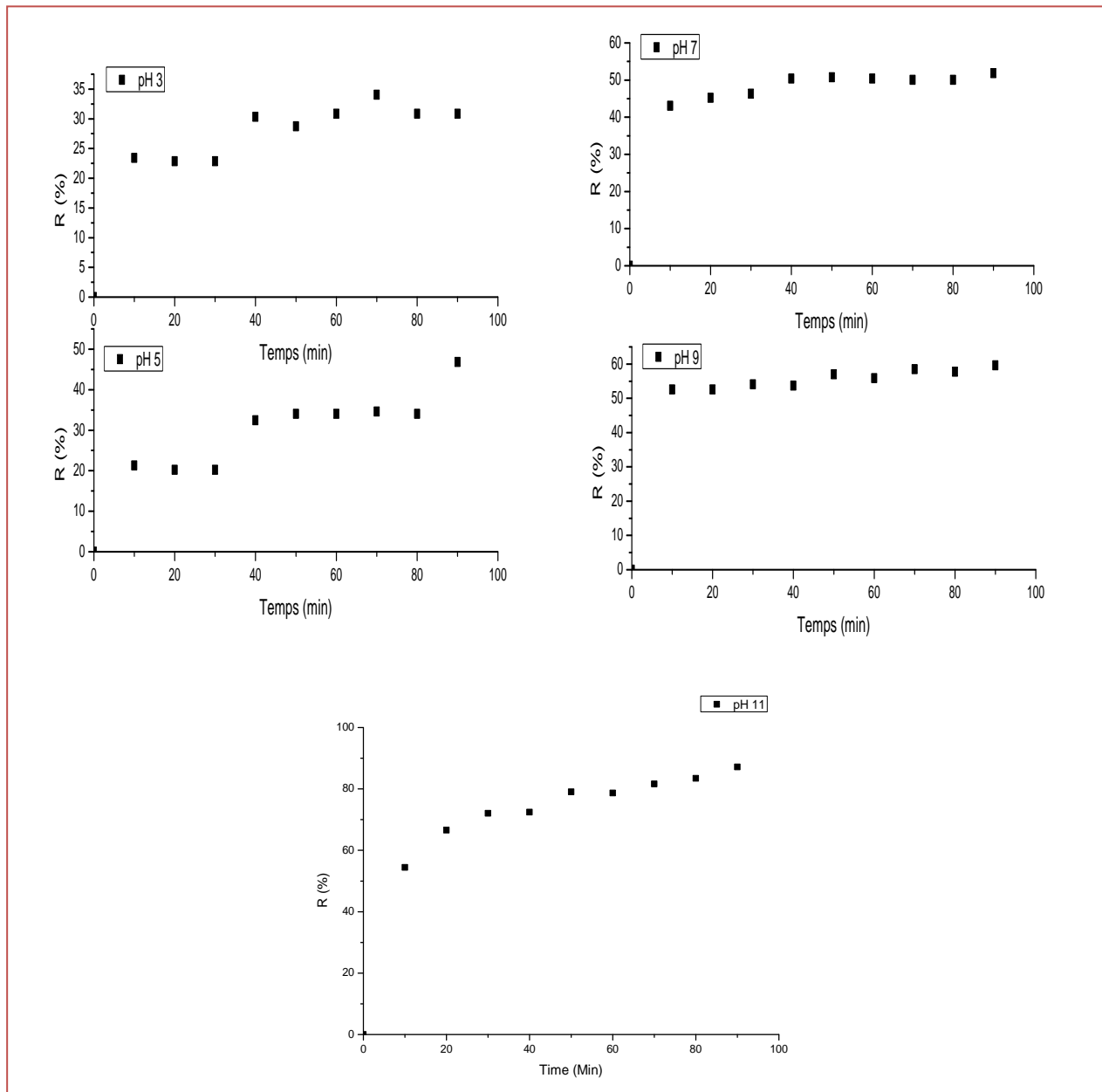


Figure III.6 : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa.

($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 90 min et $T=25 \text{ °C}$).

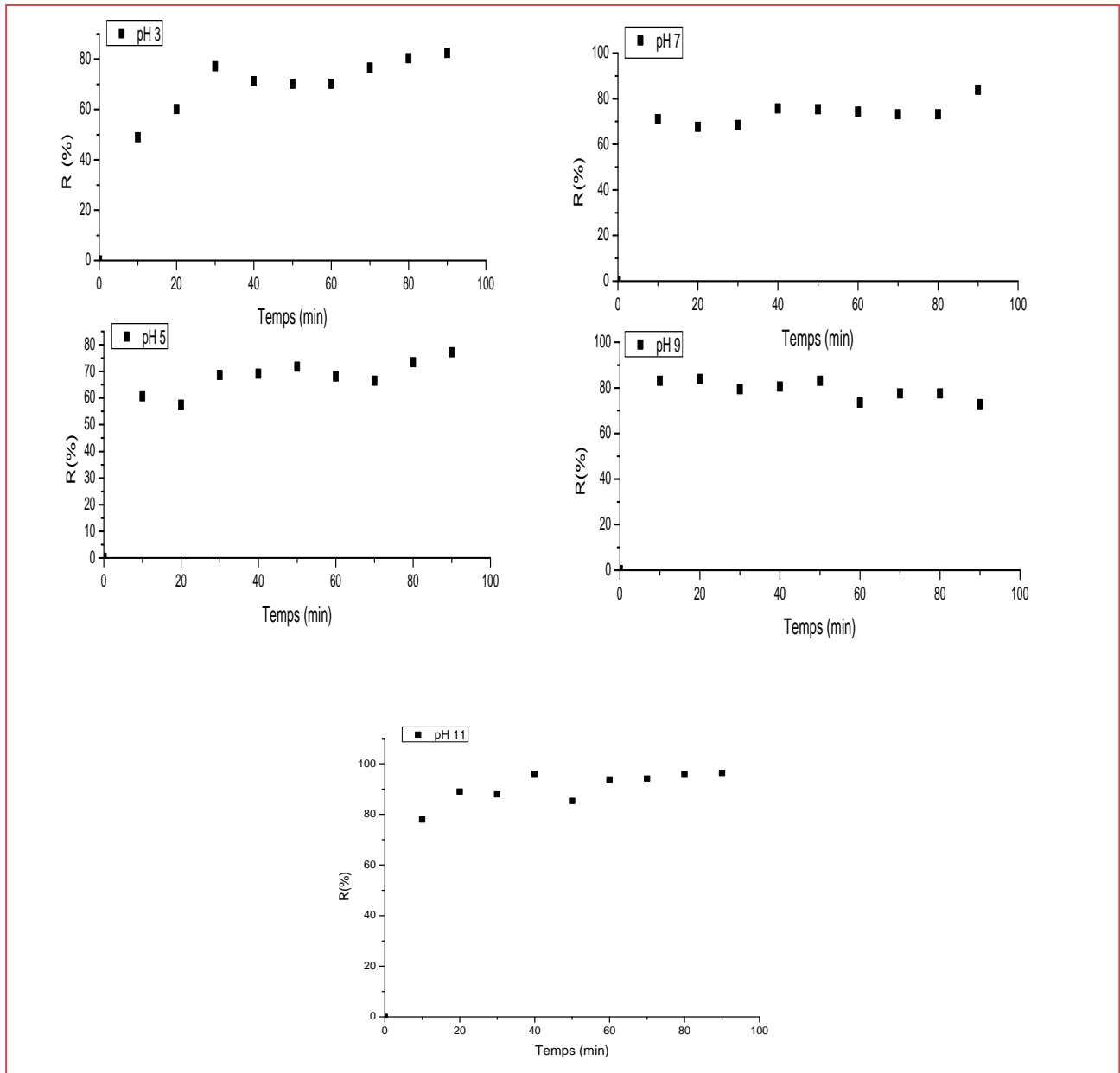


Figure III.7 : Influence du pH initial sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.

($C_0 = 10 \text{ mg/L}$, masse de charbon = 0,15g, temps de contact = 90 min et $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$).

D'après les résultats obtenus, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de pH, étant les meilleurs rendements $R = 87.07\%$ pour le CACa et $R = 96.12\%$ pour le CAC obtenu à $\text{pH} = 11$.

Cela est expliqué par l'existence à la surface de ces charbons des groupements fonctionnels ionisés introduisant une charge positive (avec augmentation du pH). En parallèle, le JR 135 possède des groupes sulfoniques (SO_3^-) qui portent des charges négatives qu'ils sont attirés par les groupes de charge positive sur les adsorbants [9].

III-9-3-L'effet de la concentration

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du colorant lors de l'adsorption par le CACa et CAC, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants, à savoir : la température constante à 20°C, le pH = 11, la masse de charbon est 0.15 g et en faisant varier les concentrations initiales en colorant de (10, 15, 30, 40 et 50 mg/L). Les résultats obtenus sont présentés dans les (figures III.8, III.9).

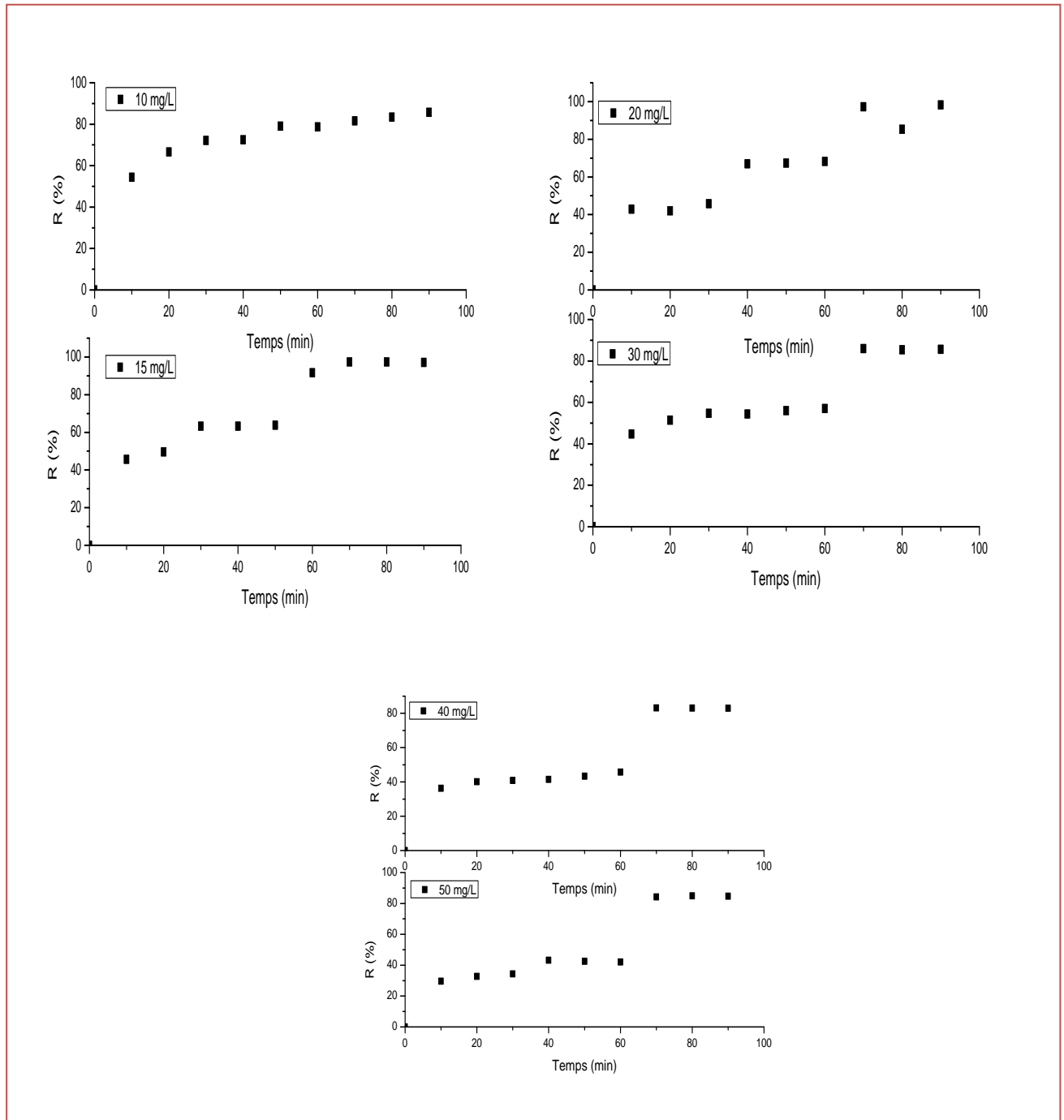


Figure III.8: Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa.

(pH=11, masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 90 min et T=25 °C).

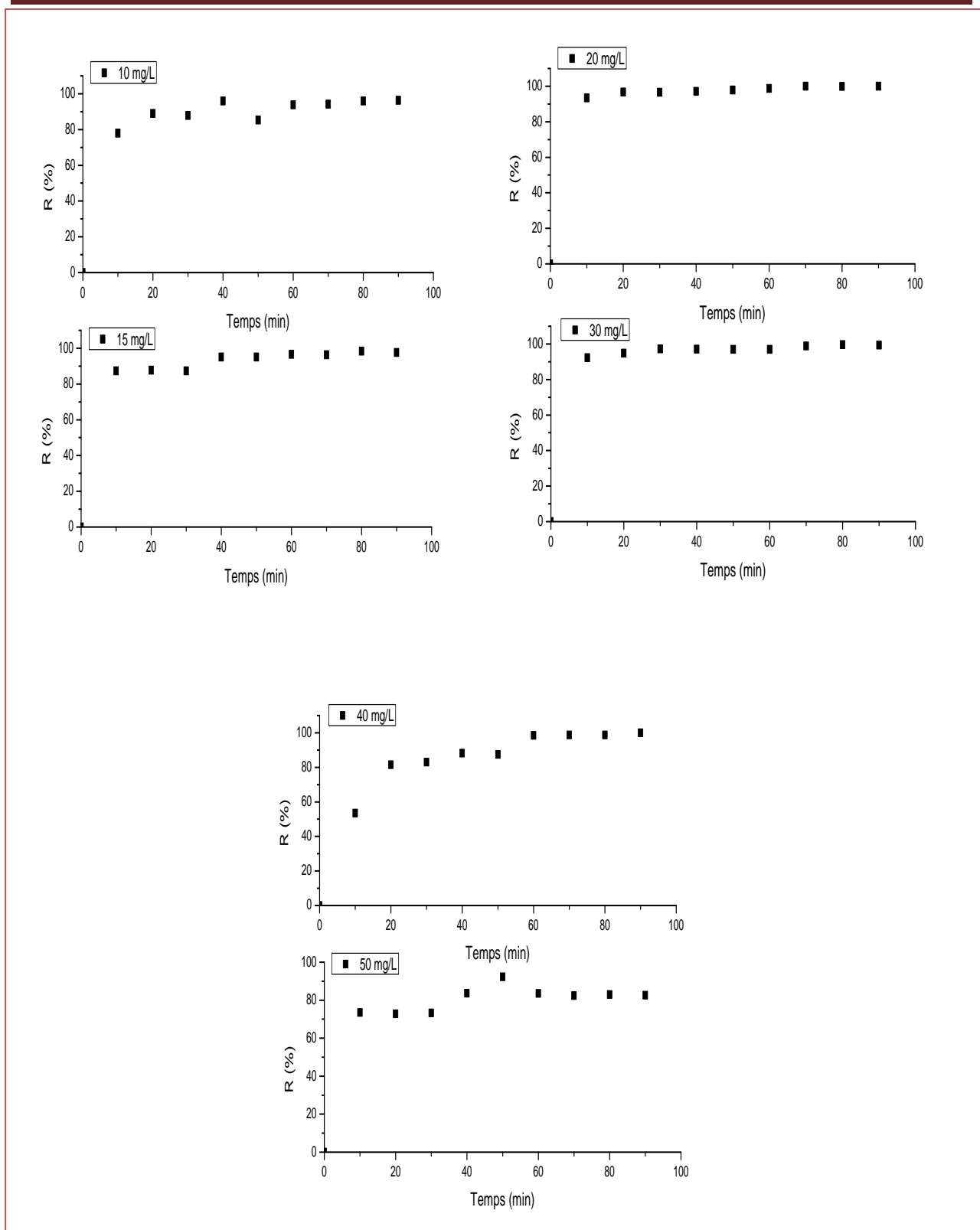


Figure III.9: Influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.

(pH=11, masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 90 min et T=25 °C).

D'après Boumaza et al 2018[10], la concentration initiale des colorants a une influence importante sur la capacité d'adsorption du colorant sur un support solide. Il a été constaté que le rendement d'élimination le plus élevé pour CACa est de (79.14%) et pour CAC est (93.90%) obtenu pour la concentration initiale 10 mg/L. Contrairement aux cas des fortes concentrations ce qui entraîne un rendement d'élimination relativement faible pour le CACa (42.05%) et pour le CAC (83.52%) qui indique la saturation progressive des charbons cela est expliqué par la présence des molécules de colorant en excès par rapport aux sites actifs de charbon.

III-9-4-Effet de la température

La température est un facteur important qui peut affecter le processus d'adsorption [11]. Afin d'étudier l'influence de la température sur le phénomène d'adsorption dans le cas du JR 135, des expériences ont été réalisées dans le domaine allant de température ambiante à 50 °C à l'aide d'un bain-marie. Nous gardons paramètres ($C = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=11$ quantité de charbon 0.15 dans chaque flacon). Les résultats expérimentaux obtenus illustrés dans les (figures III.10, III.11).

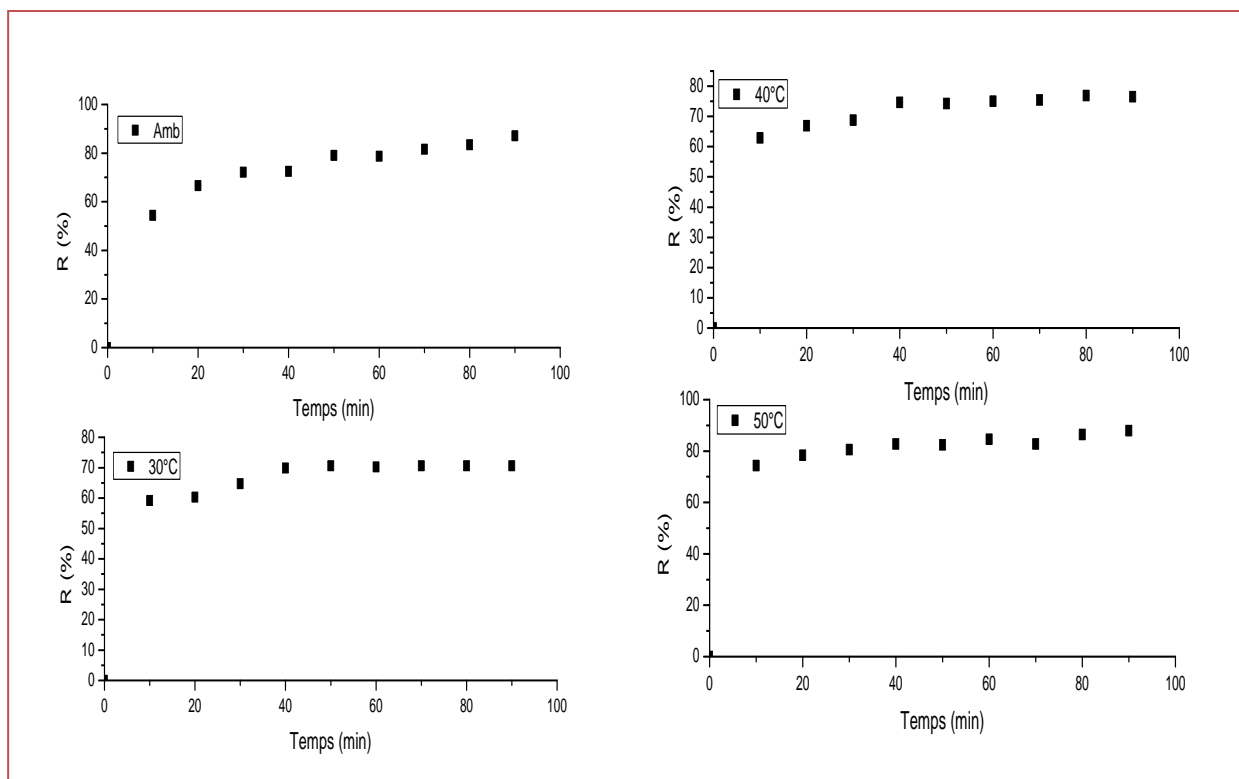


Figure III.10 : Influence de la température sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CACa.

($\text{pH}=11$, masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 90 min et $C_0 = 10 \text{ mg/L}$).

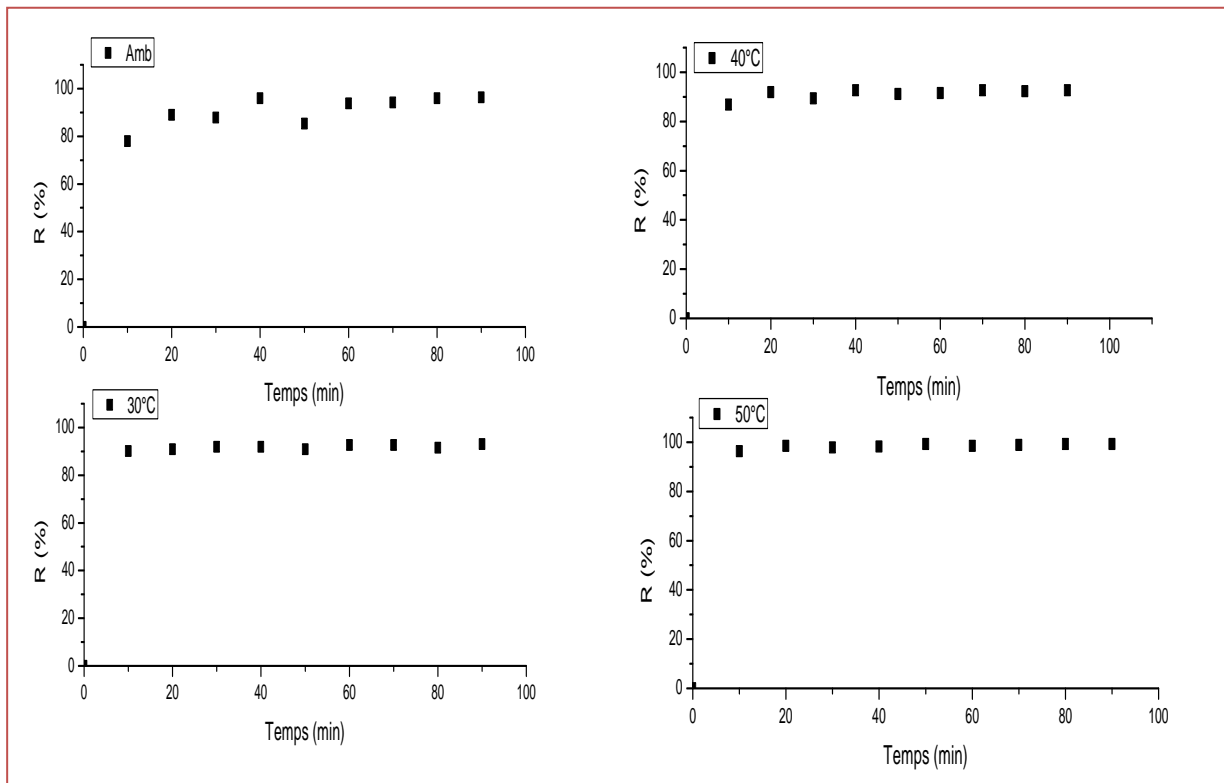


Figure III.11 : Influence de la température sur le rendement d'élimination du JR 135 pour CAC.

(pH=11, masse de charbon = 0,15g, temps de contact= 90 min et C0 =10 mg/L).

D'après les résultats obtenus sur les (figures III.10, III.11) on remarque que la température influe considérablement sur le taux d'adsorption des deux colorants par les deux matériaux élaborés.

- La température du milieu réactionnel a des effets importants sur le phénomène de l'adsorption, l'augmentation de cette dernière favorise non seulement la mobilité des ions de colorants mais aussi permet aux molécules de l'adsorbat de pénétrer plus loin dans les pores internes des particules de l'adsorbant [12].
- La température de 50°C est celle qui a donné les meilleurs résultats sur l'ensemble des couples adsorbant/adsorbat étudiés. Pour le CACa à Température ambiante (R=78.85 %, Q=119.12mg/g) et à T=50°C (R=82.31 %, Q=123.02mg/g) et pour le CAC à température ambiante (R=93.33 %,Q=129.16 mg/g) et à T=50°C (R=98.21 %,Q=132mg/g).

III-10-Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir et Freundlich, nous ont permis de calculer la capacité maximale ainsi que les paramètres d'adsorption [13].

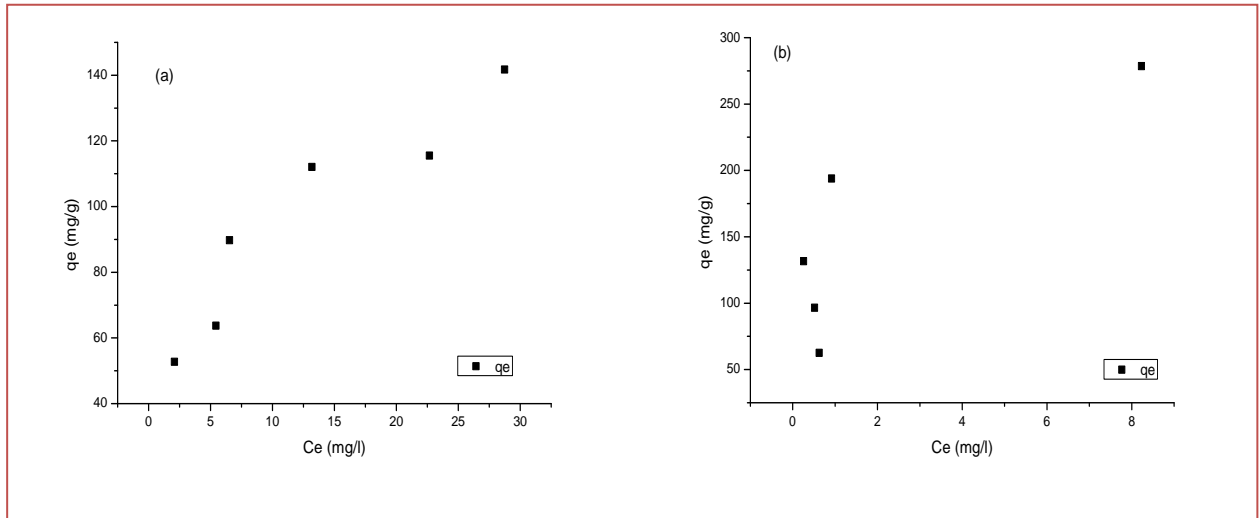


Figure III.12 : L'isotherme d'adsorption du JR 135 sur (a) CACa ,(b) CAC.

- ❖ Selon la classification de Gilles les isothermes d'adsorption de JR 135 sur CACa est de type Set CAC est de type L [14].

III-10-1-Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir (II.9) nous a permis de tracer les courbes illustrées dans la figure (III.13).

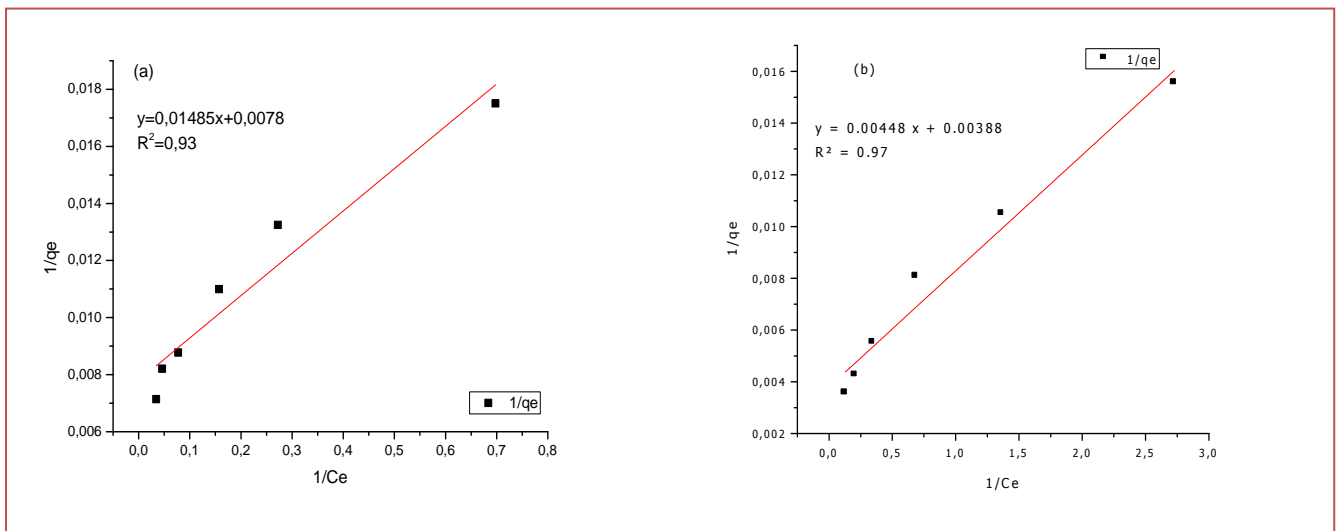


Figure III.13: Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir pour (a)CACa, (b) CAC.

III-10-1-Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich (II.2) nous a permis de tracer les courbes illustrées dans la (figure III.14).

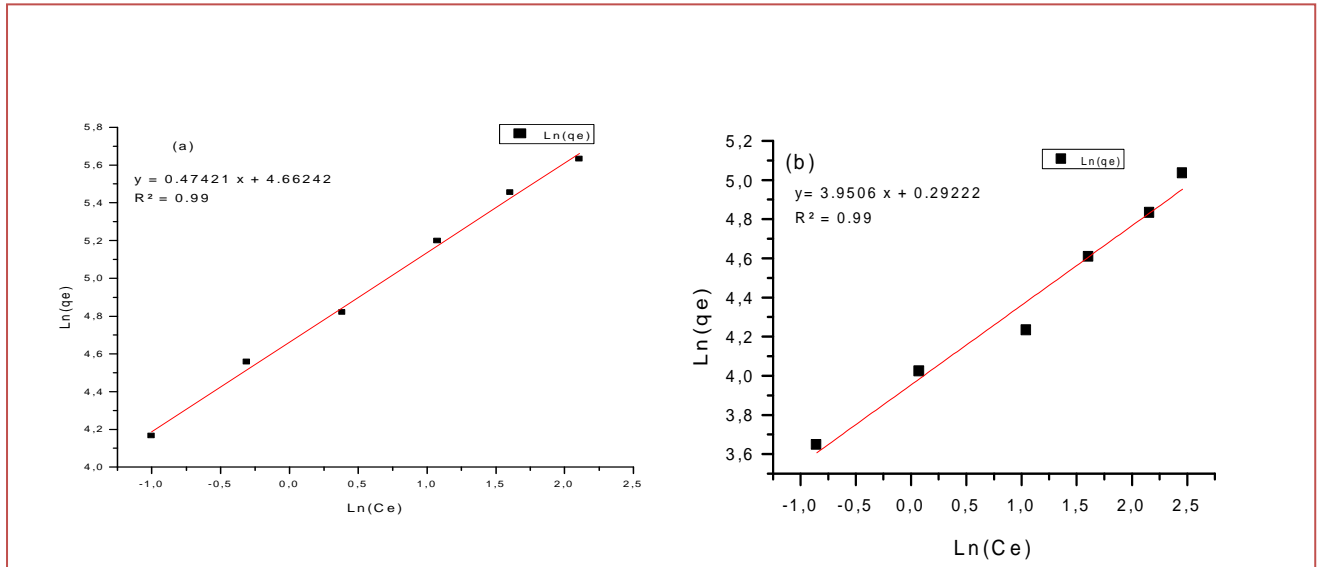


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich pour (a)CACa, (b)CAC.

Lors de la modélisation des isothermes, nous avons tenté d'appliquer les équations de Langmuir et de Freundlich,(figures III.13, III.14). Les paramètres équationnels des deux modèles ainsi que le coefficient de corrélation R² sont rassemblés dans le (tableau III.4)

La comparaison des paramètres équationnels apparaissant dans les figures représentant les modèles de Langmuir et Freundlich, nous donne une estimation de la compatibilité des isothermes d'adsorption du JR 135 sur le CACa et CAC avec ces modèles.

Tableau III.4: Valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich en fonction de la concentration en adsorbants (CACa et CAC).

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L}$			$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$		
R ²	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _f (mg/g)	1/n
CAC					
0.938	128.20	0.525	0.992	51.96	0.292
CACa					
0.972	257.73	0.886	0.996	105.89	0.474

D'après les résultats de (tableau III.4), 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^2 est proche de 1). Et les valeurs de : R^2 Freundlich $>$ R^2 Langmuir pour les deux charbons

Lorsque le modèle le plus approprié est le modèle de Freundlich on considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec les possibilités des interactions entre les molécules adsorbées.

Les deux modèle d'adsorption de JR 135 sur les deux adsorbants (CACa –CAC) utilisés dans ce travail donnent des coefficients $1/n < 1$, pour le CACa $1/n = 0.474$ et pour le CAC $1/n = 0.292$. Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations.

Par ailleurs, la constante de Freundlich K_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide [15]. La valeur de K_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée, la valeur de K_f est très élevée, pour le CACa $K_f = 105.89$ mg/g et pour le CAC $K_f = 51.96$ mg/g cela signifie que la quantité retenue est importante.

III-11-Cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [16]. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiés du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption. A partir des courbes des (figures III.15, III.16) on calcul les constantes de vitesse K_1 et K_2 . Les résultats des calculs sont rassemblés dans le (tableau III.5).

III-11-1-Modèle du pseudo-premier ordre

Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont représentés dans la (figure III.15) pour les deux adsorbants (CACa et CAC). Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\text{Log}(q_e - q_t)$ en fonction du temps.

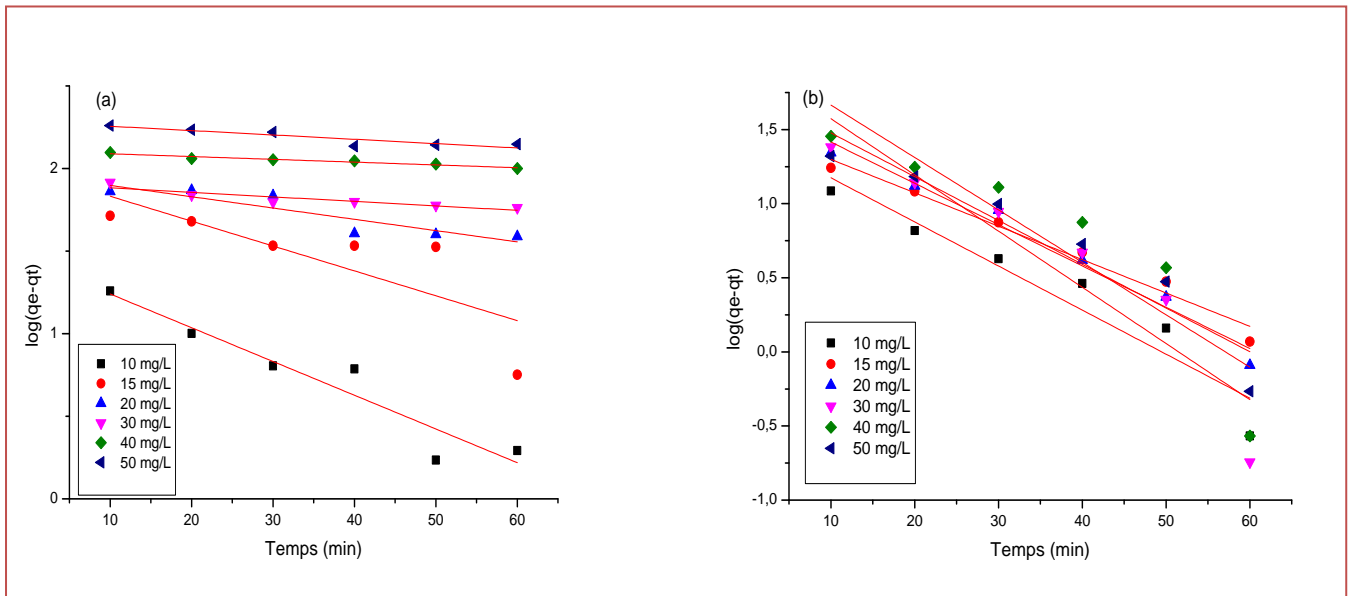


Figure III.15: Modèle cinétique « pseudo-premier -ordre » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a)CACa, (b) CAC.

III-11-2-Modèle pseudo -second ordre

La quantité adsorbée à l'équilibre q_e (mg/g) et la constante du pseudo-second ordre K_2 (g/mg.min) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite t/q_t en fonction de t , pour les deux adsorbants (CACa et CAC), (Figure III.16).

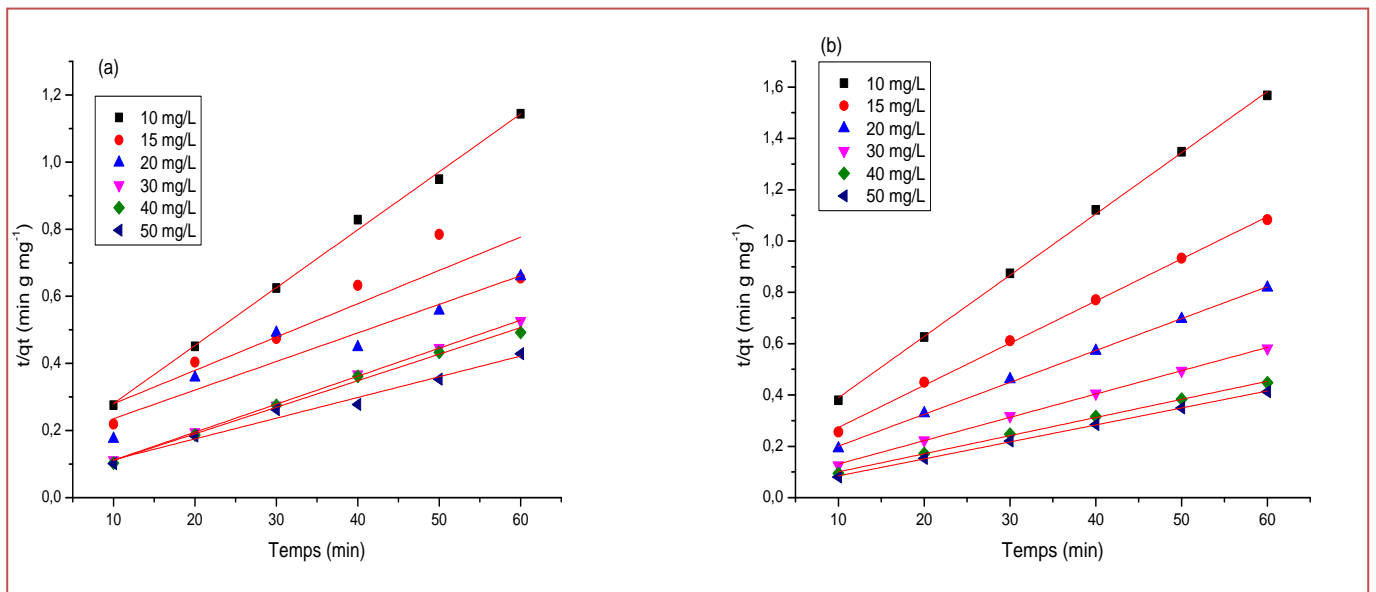


Figure III.16 : Modèle cinétique « pseudo-second-ordre » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a)CACa, (b)CAC.

Tableau III.5: Résultats de la modélisation de la cinétique de l'adsorption du JR 135 pour CACa et CAC.

$q_{\text{exp}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		Pseudo-premier ordre						Pseudo-seconde ordre							
		$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$						$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$							
		$q_{\text{ecal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		$K_1(\text{min}^{-1})$		R^2		R^2		$q_{\text{ecal}}(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$		$K_2(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$		R^2	
$C(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	
10	52.45	62.50	27.84	29.65	0.0470	0.0864	0.892	0.895	57.97	41.91	0.0027	0.0037	0.993	0.999	
15	75.49	96.56	96.14	33.44	0.0346	0.0518	0.583	0.968	100.70	60.90	0.0054	0.0046	0.796	0.998	
20	90.94	131.61	92.45	49.51	0.0157	0.0641	0.779	0.969	117.50	80.51	0.00048	0.00201	0.871	0.998	
30	114	193.87	81.27	89.7	0.0062	0.0873	0.788	0.836	119.90	110.13	0.0024	0.00204	0.999	0.999	
40	121.86	262.74	127.74	104.57	0.0038	0.0814	0.926	0.782	126.42	141.64	0.0019	0.0016	0.994	0.998	
50	140.02	278.45	191.57	59.27	0.0060	0.0680	0.769	0.882	162.07	151.05	0.00073	0.0023	0.974	0.999	

Les résultats de (tableau III.5) montrent que le modèle du pseudo deuxième ordre pour toutes les concentrations de colorant et pour les deux charbons convient mieux aux résultats expérimentaux par rapport au modèle du pseudo première ordre. Ceci est traduit par les grandes valeurs des coefficients de corrélation R^2 sont proches de 1 (0,998-0,999).

Le modèle du pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [17].

III-12-Diffusion intra-particulière

Les molécules du JR 135 sont probablement transportées dans les particules des adsorbants par un processus de diffusion intra-particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

1. Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe),
2. Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra-particule, dans les pores).
3. Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [18].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants on utilise l'équation de Weber et Morris [19]:

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + c \quad \text{(III.4)}$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, la valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est importante.

K_{id} : la constante de diffusion intra-particule (mg/g. min^{1/2}) [20].

La constante de vitesse du modèle de diffusion intra-particulaire, k_{id} est obtenu à partir de la pente de la droite résultant du tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ (figure III.17).

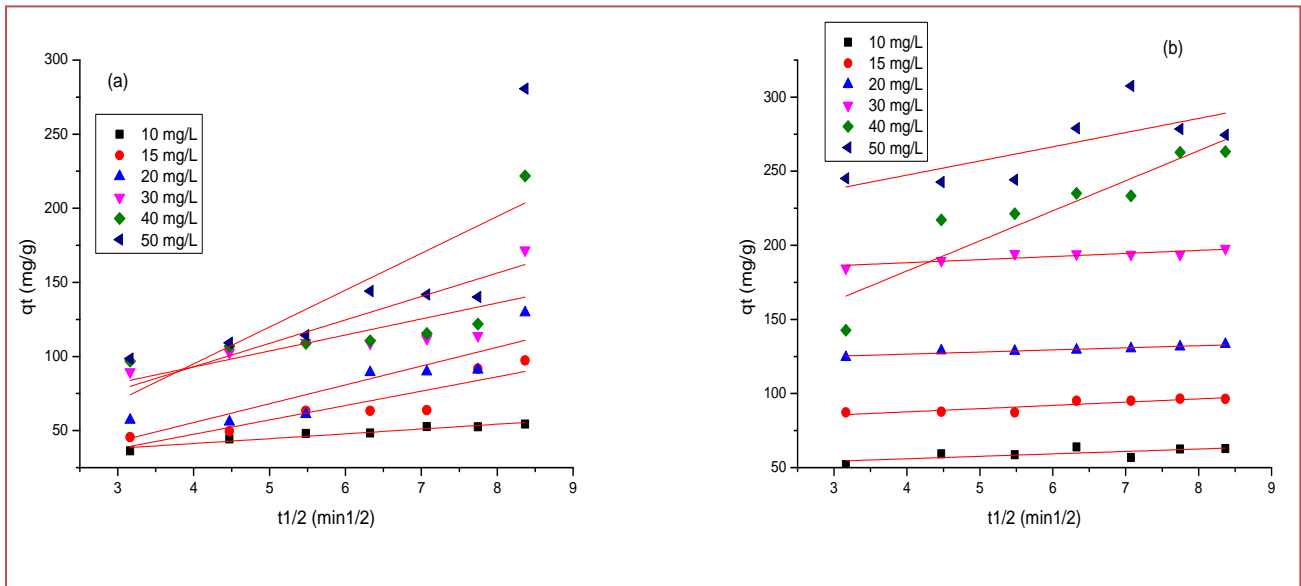


Figure III.17 : Modèle cinétique « de diffusion intra-particule » appliqué à l'adsorption du JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC.

Tableau(III.6) : Résumé les résultats relatifs du modèle de diffusion intra- particules pour les deux charbons (CACa et CAC).

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

C ₀ (mg/L)	q _{e.exp} (mg.g ⁻¹)		q _{e.cal} (mg.g ⁻¹)		K _{id} (mg/g min ^{-1/2})		C (mg.g ⁻¹)		R ²	
	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC
10	52.456	62.501	38.235	62.103	3.25	1.64	28.24	49.40	0.918	0.440
15	75.499	96.569	55.499	95.766	9.70	2.18	8.69	78.88	0.796	0.768
20	90.946	131.618	68.936	131.899	12.69	1.42	4.63	120.90	0.744	0.882
30	114.002	193.874	100.485	196.051	10.79	2.08	49.75	179.944	0.497	0.780
40	121.866	262.746	124.902	258.668	15.80	20.28	29.86	101.58	0.355	0.822
50	140.022	278.451	152.595	283.171	24.86	9.56	-4.41	209.12	0.467	0.430

Les résultats de cinétique obtenus, peuvent être utilisés pour déterminer si la diffusion des particules est l'étape limitative de phénomène d'adsorption de JR 135 par les deux adsorbants utilisés. Si l'allure des courbes de la concentration adsorbée en fonction de t_{1/2} est une droite qui passe par l'origine, on dit que cette étape est l'étape limitative.

Alors que les courbes sont des droites qui ne passent pas par l'origine, cela explique que la diffusion des particules est impliqué dans le processus d'adsorption mais elle n'est pas limitative et que d'autre mécanismes sont impliqué tel que le transfert intra-granulaire et la réaction d'adsorption au contact des sites actif[21].

III-13- Etude Thermodynamique

Le comportement thermodynamique de l'adsorption du JR 135 sur les deux charbons (CACa et CAC) est étudié par le calcul de l'enthalpie libre (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) [22] déterminées par :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (III.5)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \quad (III.6)$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (III.7)$$

Ou K_d est le coefficient de distribution à différentes températures (25-50 C). ΔS° et ΔH° ont déduits de l'intercepte et de la pente du tracé linéaire de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, respectivement.

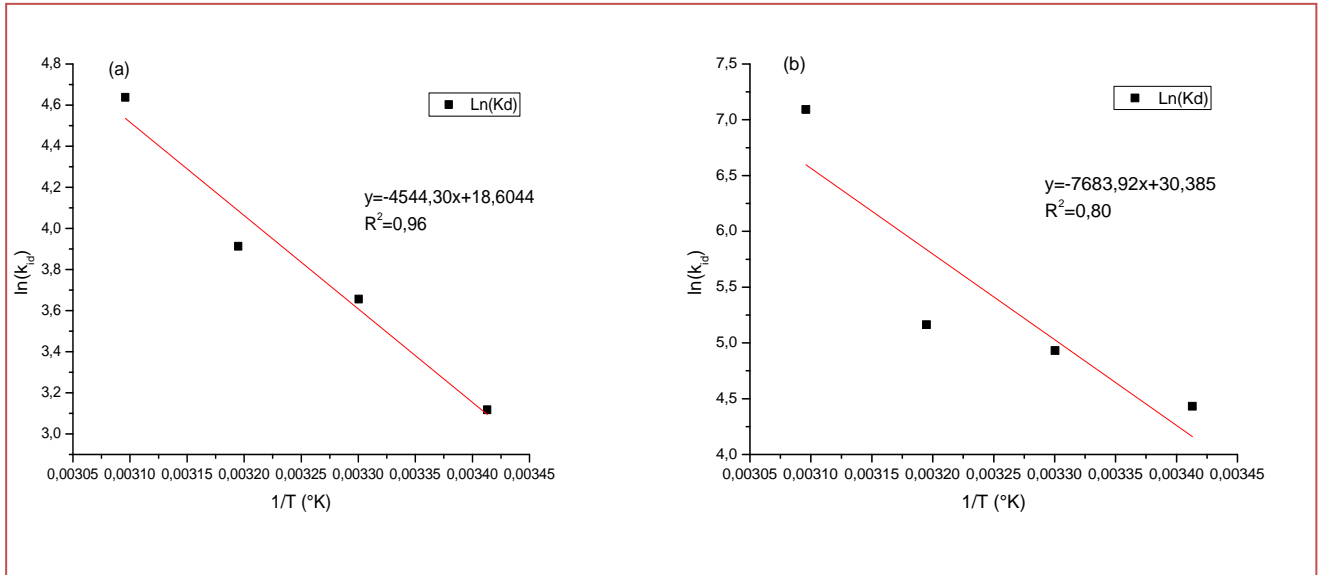


Figure III.18 : La variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ d'adsorption JR 135 sur (a) CACa, (b) CAC.

Tableau III.7 : Les résultats de la variation de thermodynamique de l'adsorption du JR 135 pour CACa et CAC.

Température (K)	ΔG° (kJ/mol)		ΔH° (kJ/mol)		ΔS° (J/mol.K)		R^2	
	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC	CACa	CAC
293	-83.099	-137.901						
303	-84.646	-140.427						
313	-86.193	-142.954	-37.781	-63.088	154.67	252.62	0.963	252.62
323	-87.739	-145.480						

Le ΔG° et le ΔH° sont tous deux négatifs dans toute la plage de température (tableau III.7), ce qui montre que l'adsorption du JR est spontanée avec une forte affinité pour le CACa et CAC et une nature exothermique. Ceci confirme l'affinité d'adsorbant pour les molécules et JR135 suggère que le système ne nécessite aucune énergie externe [23].

Tandis que les valeurs positives de ΔS° montrent l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface des deux charbons et le milieu d'adsorption pendant l'adsorption.

La chaleur d'adsorption inférieure à 40 kJ/mol indique que le type d'adsorption est une adsorption physique pour le CACa tandis que le CAC est supérieure à 40 kJ/mol alors c'est une chimisorption[24].

Conclusion

générale

Conclusion générale

Nos jours ou les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus de travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne mentalement rentables.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte on peut dire que cette étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité de deux solides le charbon actif commercial et charbon actif préparé en vue de la dépollution des eaux

L'étude a inclus plusieurs effets variables sur les deux charbons actifs et la substance adsorbée qui est le jaune réactif, afin de déterminer les meilleurs résultats pour l'adsorption et pour la purification de l'eau contaminée en colorants. Les résultats de ces effets sont:

- Le temps de contact pour une absorption maximale est de 50 min pour CACa et 60 min pour CAC.
- La quantité maximale du colorant adsorbée(JR135) sur les deux supports est obtenue à PH=11 R%=87.07 pour le CACa et R%=96.12 pour le CAC .
- La concentration idéale du JR pour une meilleure adsorption est de 10mg/L pour les deux charbons. avec un taux d'élimination pour CACa est de (79.14%) et pour CAC est (93.90%)
- La température affectant l'adsorption et qui a un rôle positif est de 50C°(R=82.31% pour CACa et R=98.21% pour CAC).

Les résultats obtenus sont soumis à la modélisation cinétique et celle de l'isotherme, pour connaitre les meilleurs modèles qui étaient :

- Le processus d'adsorption; les données d'équilibre étaient beaucoup plus en accord avec le modèle de Freundlich pour les deux charbons.
- Pour le modèle pseudo-second ordre a été le meilleur pour la modélisation cinétique por les deux charbons R2 sont proches de 1 (0,999).
- Concernant la diffusion intra particulaire, la diffusion est une étape de l'adsorption mais elle n'est pas une étape limitative.
- Le comportement thermodynamique de l'adsorption du JR 135 sur les deux charbons indique que cette adsorption est spontanée avec une forte affinité et une nature exothermique. Tandis que les valeurs positives de ΔS° montrent l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface des deux charbons.
- La chaleur d'adsorption indique que CACa est une physisorption et CAC es une chimisorption

Conclusion générale

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des déchets pour la préparation des différents types des charbons actifs en l'exploitant dans le phénomène d'adsorption. Selon les résultats actuels, CACa et CAC pourrait être un bon adsorbant pour JR. Ainsi, nous proposons de les testé dans le futur avec des métaux toxiques et des molécules organiques (pharmaceutiques et pesticides). De plus, l'élaboration de CACa incorporés dans du charbon et activés par des procédés chimiques ou physiques sera également envisagée.

Références bibliographiques

- [1] [En ligne]. Available: <https://lgc.cnrs.fr/wp-content/uploads/2019/05/Spectro-UV-cor.pdf>.
- [2] A. BAYLE, L. BERNY, R. LATER, «Biologie Sans Frontières,» [En ligne]. Available: <https://biologiesansfrontieres.org/>.
- [3] «dye|World dye variety,» Tuesday 8th May 2012. [En ligne]. Available: <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-yellow-135.html>.
- [4] Dario Coletti, «PhD Research Associate,» University of Rome, La Sapienza.
- [5] L. NAIDJA., «Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption et par adsorption,» Mémoire de Magistère : Université de Constantine, (2010).
- [6] A. M. Farhan, N. M. Salem, A. L. Ahmad, Akl M. Awwad, «Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of the Biosorption of Heavy Metals by Ceratonia Siliqua Bark,» American Journal of Chemistry, (2012).
- [7] F. Benamra, «Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture,» Mémoire de magister, Génie chimie, [l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1](#), (2014).
- [8] A.B. Albadarin, and C. Mangwandi, , «Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene Blue Biosorption onto Olive Stone By-Product: Isotherm Study in Single and Binary Systems,» Journal of Environmental Management, 164, 86-93, vol. Volume 164, pp. 86-93, 1 (2015).
- [9] S. Netpradit , P Thiravetyan, S Towprayoon, «Application of waste metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes,» ScienceDirect, Vols. %1 sur %2 Volume 37, Issue 4, pp. Pages 763-772, February (2003).
- [10] S. Boumaza, A. Yenounne, W. Hachi, F. Kaouah, Y. Bouhamidi, M. Trari, «Application of Typha angustifolia(L.) Dead Leaves Waste as Biomaterial for the Removal of Cationic Dye from Aqueous Solution,» International Journal of Environmental Research, (2018).
- [11] F. Edeline, L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie & 4e édition entièrement revue et complétée éd., vol. 1 vol. (303 p.), P. : L. T. & d. Liège : CEBEDOC éditeur, Éd., Belgique / France, 1996.
- [12] A. Gamal, S.A.A. Farha, H. Sallam, G. Mahmoud, L. Ismail, «Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber ,» Nature and Science 8(11):95-110 (2010).

- [13] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, J. Yong, , «Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research,» pp. Pages 1489-1497, (2010).
- [14] Giles H. et Smith D. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical », Journal of Colloid and Interface Science, 47(3), p. 755-765, (1974).
- [15] Huai-TeShu, DanyunLi, Alfred A. Scala, Yi HuaMab, «Adsorption for organic pollutants from Aqueous streams by aluminosilicate-based microporous materials, Separ. Purif. Technol.» Vols. %1 sur %2 Vol. 11, , pp. p.27-36, (1997).
- [16] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser, «Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis,» vol. Volume 32, pp. Pages 693-702, (1994).
- [17] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, M. Bensitel, «Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers,» Université de Maroc, (2014).
- [18] F. Y. L. L. J. M. Y. J. L. Y. T. H. F. Z. C. J. Ma, «Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes.,» Appl. Mater. Interfaces 4, pp. 5749-5760, (2012).
- [19] W.J. Weber, J.C. Morris, «Kinetic of adsorption on carbon from solution,» Journal of the Sanitary Engineering American Society of Civil Engineers, vol. 89, pp. 31-60, (1993).
- [20] Indra Deo Mall , Vimal Chandra Srivastava, Nitin Kumar Agarwal, Indra Mani Mishra, «Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses,» Vols. %1 sur %2 Volume 61, Issue 4., pp. 492-501, (2005).
- [21] S. Kacha, A. Leboukh, F. Mekhalef Benhafsa, «Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois,» Revue des sciences de l'eau, vol. 31, n° %12, (2018).
- [22] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, CL. Zhang, «Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies.,» Desalination 254, p. 68–74. (2016)
- [23] GL. Dotto, LAA. Pinto , « Dotto GL, Pinto LAA (2012) Analysis of mass transfer kinetics in the biosorption of synthetic dyes onto Spirulina platensis nanoparticles.,» Biochem Eng J 68, pp. 85-90, (2012).

[24] Maria A. Zazycki, Marcelo Godinho, Daniele Perondi, Edson L. Foletto, Gabriela C. Collazzo, Guilherme L. Dotto, «New biochar from pecan nutshells as an alternative adsorbent for removing reactive red 141 from aqueous solutions,» *Journal of cleaner production* 2018 v.171, pp. 57-65, (2017).

Résumé

L'objectif de cette étude est de déterminer la rétention du colorant azoïque jaune réactif 135 par le charbon actif préparé à partir de marc du café activé avec du H_3PO_4 (3, 5 mol/L) et du charbon actif commercial.

En variant les divers facteurs influençant l'adsorption Nous obtenons des résultats satisfaisants avec des taux d'absorption importants pour les deux charbons pour la concentration initiale du colorant 10 mg/L à pH= 11, température de milieu 50°C avec un temps de contact de 60 min pour le CAC et de 50 min pour le charbon préparé.

L'étude cinétique de l'adsorption de JR 135 sur les deux supports vérifiés le modèle pseudo-deuxième ordre et l'isotherme parfaitement décrite par le modèle de Freundlich. Pour l'étude des propriétés thermodynamiques montrent une adsorption spontanée et exothermique et pour les valeurs d'énergie libre confirme que l'élimination du colorant textile suit une physisorption avec CACa et une chimisorption avec le CAC.

Mots clés : Adsorption, jaune réactif 135, thermodynamique, isotherme, modèle cinétique.

Abstract

The goal of this study is to determine the retention of the reactive yellow azo dye 135 by activated carbon prepared from coffee grounds activated with H_3PO_4 (3, 5 mol/L) and commercial activated carbon.

By varying the various factors influencing the adsorption we obtain satisfactory results with significant absorbance rates for both carbons for the initial dye concentration of 10 mg/L at pH=11, media temperature 50 °C with a contact time of 60 min for the CAC and 50 min for the prepared carbon.

The kinetic study of the adsorption of JR 135 on the two supports verified the pseudo-second order model and the isotherm perfectly described by the Freundlich model. For the thermodynamic properties shows a spontaneous and exothermic adsorption and the free energy values confirm that the removal of the textile dye follows a physisorption with CACa and a chemisorption with CAC.

Key words: Adsorption, reactive yellow 135, thermodynamics, isotherm, kinetic model.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحديد قدرة امتصاص الصبغة الصفراء 135 بالكربون المنشط المحضر من بن القهوة المنشط باستخدام 3.5 (H_3PO_4 مول / لتر) والكربون المنشط التجاري.

من خلال تغيير العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز ، نحصل على نتائج مرضية مع معدلات امتصاص عالية لكربونين للتركيز الأولي للصبغة 10 مجم / لتر عند الرقم الهيدروجيني = 11 ، ودرجة حرارة الوسط 50 درجة مئوية مع وقت تلامس 60 دقيقة للكربون المنشط التجاري و 50 دقيقة للفحم المجهز.

أثبتت الدراسة الحركية لامتناس JR 135 على الدعامتين نموذج الرتبة الثانية الزائفة ومتساوي الحرارة الموصوف تماماً بواسطة نموذج فراندليش. لدراسة الخصائص الديناميكية الحرارية تظهر امتزاز عفوي وطارد للحرارة ولقيم الطاقة الحرة تؤكد أن التخلص من صبغة النسيج يتبع عملية تحلل مع CACa وامتصاص كيميائي باستخدام CAC.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الأصفر التفاعلي 135 ، الديناميكا الحرارية ، متساوي الحرارة ، النموذج الحركي.