

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 الابراهيمي- 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 des matériaux

Intitulé

Élimination d'un colorant par adsorption sur charbon actif

Présenté Par : ZIAINA. ELHADJ

Le : / / 2023

Jury de soutenance :

Président :	TENNAH	Farid	MCB	U BBA
Encadreur :	BOUZID	Abderrazak	Pr	U BBA
Co-Encadreur:	BEHLOUL	Hamza	MAB	U BBA
Examination:	BOUNAB	Farida	MAA	U BBA

REMERCIEMENTS

Nous remercions d'abord dieu, l'omniscient, qui nous a illuminé le chemin, et pour parents, et mes particulier ma mère. «ZAINA NASIRA» qui a toujours été à mes côtés dans les bons et les mauvais moments, et elle a été le meilleur suotion et meilleur aide pendant cette période, de mon parcours carrière éducative.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon encadreur « **BOUZID Abderrazak**» professeur à l'Université de Bordj Bou Arreridj, d'avoir accepté d'être mon encadreur et je lui témoigne mes profondes reconnaissances pour le suivi constant et ses conseils importants dont j'avais pu profiter tout au long de cette période. Mais aussi Pour sa confiance et sa grande patience pour réaliser ce projet de recherche.

J'adresse mes remercier à mon Co-encandreur « **BEHLOUL Hamza** » pour le temps et l'intérêt qu'il a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives. Son savoir scientifique, son soutien permanent qu'il nous a témoigné nous a permis d'obtenir des riches connaissances et de conduire ce travail vers le bon sens.

Nos vifs remerciements à Monsieur « **TENNAH Farid** », nous avoir fait l'honneur de présider ce jury. Qu'il veuille bien trouver ici toute mes gratitudes et mes sentiments de respect.

Je tiens également à remercier Madame « **BOUNAB Farida**», pour l'intérêt et temps qu'elle a consacrés à l'examen de ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage de mon profonde gratitude.

Merci à « BELALMI A. ouahab » et « ZIANI Issam » pour leur accueil au sein de leurs laboratoires.

Un grand merci à tous mes collègues et mes amis.

Un grand merci à tous qui m'a soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

« Merci, Dieu vous bénisse et vous récompensera »

Sommaire

Sommaire

Sommaire

Sommaire.....	I
Liste des Tableaux.....	V
Liste des Figure.....	VI
Liste des Symboles.....	VIII
Instruction générale.....	01
Références.....	03

CHAPITRE 1 : Les colorants textiles

I.1. La pollution de l'eau.....	04
I.2. Source de la pollution des eaux.....	04
I.2.1. Source urbain.....	04
I.2.2. Source industrielle.....	04
I.2.3. Source agricole	04
I.2.4. Source Naturelles.....	05
I.3. les types de la pollution de l'eau.....	05
I.3.1. pollution physique	05
I.3.2. Pollution chimique	05
I.4. Généralités les colorants.....	06
I.5. Classification des colorants.....	07
I.5.1. Classification chimique.....	07
A. Les colorants azoïques	07
B. Les colorants anthraquinoniques.....	08
C. Les Colorants indigoïdes.....	08
E. Les colorants Phtalocyanines	08
D .Les colorants nitrés et nitrosés	09

Sommaire

I.5.2. Classification tinctoriale	09
A. Les colorants acides	09
B. Les colorants base	09
C. Les Colorants directs	10
D. Les colorants réactifs	10
E. Les colorants dispersés	10
F. Les colorants de cuve.....	11
I.6. Utilisation et application des colorants.....	11
I.6.1. Toxicité du colorant.....	11
I.6.2. Méthode de traitement des rejets liquides.....	12
Références.....	13
Chapitre II : L'adsorption sur charbon actif	
Instruction	15
II.1 Définition de l'adsorption.....	15
II.2.Description du mécanisme d'adsorption.....	15
II.3.1Types d'adsorption.....	16
II.3.1.Adsorption physique.....	16
II.3.2. Adsorption chimique.....	17
II.4.Facteurs influençant l'adsorption.....	18
II.4.1. Structure de l'adsorbant.....	18
II.4.2. Influence de l'adsorbant.....	18
II.4.3. Influence du pH.....	19
II.4.4. Influence de la température.....	19
II.4.5. Polarité.....	19
II.5.Isothermes d'adsorption.....	19
II.5.1Classification des isothermes d'adsorption.....	20
II.5.1.1. Les isothermes de type C	20

Sommaire

II.5.1.2 Les isothermes de type L.....	21
II.5.1.3. Les isothermes de type H	21
II.5.1.4. Les isothermes de type S.....	21
II.6. Modèles principaux d isotherme d'adsorption	22
II.6.1 .Isotherme de Langmuir.....	22
II.6.1.2 .Isotherme de Freundlich.....	22
II.6.2. Cinétique d'adsorption.....	23
II.6.2.1.Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	23
II.6.2.2 Modèle cinétique de pseudo second ordre.....	23
II.6.3. Diffusion interarticulaire.....	24
II.7. Définition le charbon actif.....	24
II.7.1 .Origine du charbon actif.....	25
II.7.2. Les types de carbone actif.....	26
II.7.3. Préparation du charbon actif.....	27
II.7.3.1. Activation physique	27
II.7.3.2. Activation chimique.....	28
II.7.4. Propriétés de charbon actif.....	28
II.7.4.1. Propriétés physique.....	28
II.7.4.2. Propriétés chimiques.....	30
II.7.5. Utilisation du charbon actif.....	30
Référence.....	31

Chapitre III : Résultats et discussions

Introduction.....	35
III.1 Matériels et méthodologie d'analyse.....	35
III.1.1 Colorants.....	35
III.1.2. Préparation des solutions aqueuses des colorants.....	36
III.1.3. Adsorption.....	36

Sommaire

III.1.4. Le spectre d'absorption du colorant	38
III.1.4. La courbe d'étalonnage	38
III.1.5. Les paramètre influençant sur l'adsorption	39
III.2.1. Effet de pH.....	39
III.2.2 Effet de concentration initiale.....	40
III.2.3.Modélisation avec les isothermes d'adsorption.....	41
III.2.4. La cinétique d'adsorption	42
III.2.5. La modélisation cinétique d'adsorption.....	43
Référence.....	47
Conclusion générale.....	49

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Liste des Tableaux

Chapitre .I :

Tableau .I.1. Principaux groupements chromophores et autochromes, classés par intensité Croissante.....06

Chapitre .II :

Tableau .II.1. Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....17

Tableau.II.2. Classification de CA selon la porosité.....29

Chapitre. III :

Tableau III.1 Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour..... 42

Tableau III.2 Résultats de la modélisation de la cinétique de bio sorption du BD71...44

Tableau.III.3 Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra particules.....46

Liste des figures

Liste des figures

Liste des figures

Figure.I-1. structure du rouge para	07
Figure I.2.Structure d'anthraquinoniques.....	08
Figure. I.3. Structure de l'indigo.....	08
Figure I.4. Structure de phtalocyanine de cuivre.....	08
Figure I.5. Exemple de colorant Nitré.....	09
Chapitre II	
Figure .II.1. Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif.....	16
Figure.II.2. schéma de l'adsorption physique.....	17
Figure.II3 : Classes des isothermes d'après Gilles et al.....	21
Figure .II.4. Structure d'un charbon actif.....	25
Figure. II.5.Principes de fabrication des charbons actifs	25
Figure.II.6. Charbon actif en poudre.....	26
Figure.II.7. Charbon actif granulé.....	26
Figure. II.8. CA extrudé	27
Figure.II.9. la Structure d'un charbon actif.....	29
Figure.II.10. Structure poreuse de charbon actif.....	29
Figure .II.11. Les Groupements de surface du CA.....	30
Chapitre III	
Figure.III.1. Structure Blue direct 71.....	36
Figure.III.2 : Spectrophotomètre UV Visible.....	36
Figure.III.3 .La préparation de solution fille de Blue direct71.....	38
Figure.III.4.Courbe d'étalonnage du Blue direct 71.....	39
Figure. III. 5. Influence du pH sur le rendement.....	40
Figure.III.6. Influence de la concentration initiale sur le rendement.....	41
Figure.III.7 Modélisation d'isothermes d'adsorption (a) Langmuir, (b) Freundlich.....	42
Figure III.8. Effet de la concentration de blue direct 71 sur l'adsorption.....	43

Liste des figures

Figure III.9 .Modélisation de la cinétique d'adsorption. (a) pseudo-premier ordre (b) modèle-seconde ordre.....	44
Figure III.10 .Modèle cinétique de diffusion intra particule.....	45

Liste des Symbole

Liste des Symboles

Liste des Symboles

BD71 : bleu direct 71.

C A : charbon actif.

CAC : charbon actif commercial.

pH : potentiel d'hydrogène.

λ *max* : Longueur d'onde maximale.

T : température.

tr.min-1 : Tour par minute.

IR : infrarouge.

UV : ultraviolet.

mg/L : Milligramme par litre.

g/L : gramme par litre.

H Cl : le chlorure d'hydrogène.

NaOH : hydroxyde de sodium.

C.I : couleur inde

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource vitale pour toutes les formes de vie sur Terre. Elle représente plus de 70 % de la surface de la planète, mais la majeure partie de cette eau est salée et non potable. L'eau douce, qui est nécessaire à la vie humaine, ne représente que 2,5 % de l'eau totale de la Terre [1].

L'eau est utilisée pour une variété de besoins, notamment la consommation humaine, l'agriculture, l'industrie et la production d'énergie. La demande en eau augmente constamment en raison de la croissance démographique, de l'urbanisation [2].

L'utilisation extensive et croissante des produits chimiques dans la vie quotidienne ont conduit à une contamination indésirable des ressources naturelles existantes par le rejet de divers polluants organiques et inorganiques dans le système hydrique [3]. Ces polluants peuvent avoir un impact négatif sur la santé humaine et l'environnement comme :

- La maladie humaine : Les polluants de l'eau peuvent causer une variété de maladies, notamment la diarrhée, les vomissements, les infections gastro-intestinales et le cancer.
- La mort des poissons et des autres animaux aquatiques : Les polluants de l'eau peuvent tuer les poissons et les autres animaux aquatiques, ce qui peut perturber l'écosystème aquatique.
- La dégradation de l'environnement : Les polluants de l'eau peuvent polluer les sols et les plantes, ce qui peut nuire à l'environnement.

Les colorants sont parmi les différents polluants contenus dans les eaux usées industrielles, d'origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes, ce qui les rend plus stables et plus difficiles à biodégrader. Ils sont largement utilisés dans les industries du textile, du papier, du plastique, du cuir, des cosmétiques et de l'alimentation pour colorer leurs produits. Ils sont nuisibles à l'environnement, ils peuvent polluer les eaux de surface et les eaux souterraines, et peuvent également polluer les sols et les plantes.

Plusieurs méthodes de traitement ont été adoptées pour éliminer les colorants des eaux usées textiles, qui peuvent être divisées en méthodes physiques, chimiques et biologiques. Parmi les méthodes physicochimiques, le processus d'adsorption est l'une des méthodes les plus

Instruction générale

efficaces et économiquement réalisables pour éliminer les colorants des eaux usées textiles [4].

C'est dans ce contexte que s'inscrit notre étude. Nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant anionique bleu direct 71, par adsorption sur un charbon actif commercial.

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique sur la pollution des eaux et les colorants textiles, leurs classifications et la toxicité rejets d'industries textiles.
- Le deuxième chapitre, sera consacré à aspects théoriques sur l'adsorption ainsi que des généralités sur le charbon actif.
- Le troisième chapitre décrira le matériel et les méthodes expérimentales qui ont permis la réalisation pratique de cette étude, les résultats expérimentaux concernant l'effet des différents paramètres sur les performances d'adsorption de BD 71 par le charbon actif commercial.

A la fin de ce travail, nous présenterons une conclusion générale présente les principaux résultats discutés de ce travail.

Références

Références

Références

- [1] Rafika Moussaoui, Abderrezzak Benhabib, LA REUTILISATION DES EAUX USEE TRAITEES ET L'AGRICULTURE, Les entreprises familiales comme une alternative de développements en Algérie, N° 11 Décembre 2015
- [2] A.ALOUI, N.BOUZIANE, A.ZERTAL, PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT ROUGE CIBACRON FB 184 PAR IRRADIATION SOLAIRE, Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de L'Environnement 37 juin 2013
- [3] Hakim Aguedal, Abderrahmane Djafer, Aouatef Driouch, Mostafa Rahmouni, Farhate Bensalah, Abdelkader Iddoul, Djillali Réda Merouani. «Etude du mécanisme diffusionnel du colorant Bleu Marine Bezaktiv SBL Dans les pelures de grenade» International Journal of Natural Resources And Environment 2021
- [4] adjaoud, samira. Elimination d'un colorant anionique par un adsorbant naturel.(2018)

Chapitre. I:
Les colorants textiles

I.1.La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est toute modification physique ou chimique de la qualité de l'eau, directe ou indirecte, qui affecte négativement les organismes vivant ou rend l'eau impropre à l'utilisation [1]. Elle est également toute modification des caractéristiques naturelles de l'eau par l'ajoute de substances étrangères qui la perturbent ou lui donnent une odeur, une couleur ou un goût, et les microbes peuvent être une source de pollution, ce qui en fait une source de dommage pour les usages de la vie [2]

I.2. Les sources de la pollution des eaux

Les sources des pollutions et les activités qui y sont liées sont également des critères de classification de la dégradation des milieux aquatiques. Les sources de pollution sont en effet multiples.

I.2.1.Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les eaux de toilette et de nettoyage (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [3].

I.2.2. Source Industrielle

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire. il Est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des Réactifs et des produits [4].

I.2.3.Source agricole

L'aggravation constante de la pollution agricole due à l'utilisation d'engrais et de produits de Traitements des végétaux rend l'eau impropre à la consommation dans de nombreuses régions. Les causes des différentes formes de pollution agricole sont :

- Les engrais et autres matières fertilisantes épandues (boues de stations d'épuration, effluents d'élevage, cendres) sur les sols agricoles.

- Les déjections animales non récupérables pour les animaux en pâture.

- Les produits phytosanitaires (herbicides et pesticides), Les engrais azotés, liés aux Pratiques culturales elles-mêmes, provoquent une montée régulière des teneurs en Nitrates Dans les eaux souterraines (de 1 à 2 mg/L par an, alors que la concentration Maximale Admissible est de 50 mg/L). L'altération des nappes souterraines est moins réversible que La pollution des eaux superficielles du fait du lent renouvellement de ses ressources [5].

I.2.4. Source naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité Humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par Exemple, le Contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des Concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irrptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures Peuvent Aussi être à l'origine de pollutions [6].

I.3. les types de la pollution de l'eau

I.3.1. La pollution physique

La pollution physique est une modification de la qualité physique du milieu. Les principaux agents de cette pollution sont:

- **Pollution radioactive** : La pollution des eaux par des substances radioactives pose un problème de plus en plus grave, à un effet direct sur les populations en raison de la toxicité propre de ses éléments et Des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements. [7]

- **Pollution thermique** : Elle résulte des rejets d'eaux à température trop élevée par les usines utilisant un circuit de refroidissement par exemple certaines installations (centrales thermiques, nucléaires, Raffineries, aciéries...) [8].

I.3.2 La 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** : Qui sont généralement biodégradables (hydrocarbures, matières organiques, les graisses, Détergents...) sauf les composés organiques synthétiques (colorant, ...) [9].

•**Minérale** : (Métaux lourds : Cd, Pb, Zn, Cr, Cu, azote, phosphore,) provenant des activités Industrielles, ainsi que des pratiques agricoles appartiennent à cette catégorie. La pollution Minérale des eaux peut provoquer le dérèglement de la croissance végétale ou trouble Physiologique chez les animaux [10].

I.4. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La molécule colorante est un chromogène, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [11].

Tableau (I.1) : Principaux groupements chromophores et autochromes, classés par intensité croissante [11].

Groupement chromophores	Groupement autochromes
Aso (-N=N-)	Amino(-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -NOH)	Méthylamino(-)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C)	Hydroxyl (-HO)
Nntro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (> C = S)	Groupement donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette Propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu Disposés à la biodégradation. [12].

I.5. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, classification selon leur constitution chimique, tinctoriale et technique [13]

I.5.1. Classification chimique

Le classement chimique des colorants repose sur la nature des groupements, Chromophores de ces molécules. [14]

A) Les colorants azoïques

Les colorants azoïques (figure I.1) sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ce type décolorant est largement utilisé dans l'industrie textile grâce à sa propriété résistive à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène [15]. La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [16]

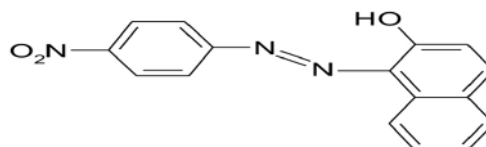


Fig. I.1. Structure du rouge para

B) Les colorants anthraquinoniques

Toutefois, une teinture uniforme est obtenue plus facilement avec les anthraquinoniques car ils ont une taille moléculaire plus faible. Par conséquent, ce type de colorants est plus adapté à la teinture en nuances claires alors que les colorants azoïques, qui ont une taille moléculaire plus importante et qui sont moins chers, conviennent mieux pour l'obtention de nuances foncées. [17]

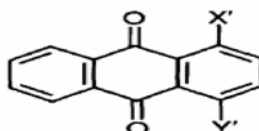


Figure I.2. Structure d'anthraquinoniques.

C) Les Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo, d'où leur appellation. Les homologues sélénié, soufré, et oxygéné, du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Ils sont utilisés comme colorants en textile, en additifs en produits pharmaceutique et en confiserie et dans les diagnostics médicaux [18].

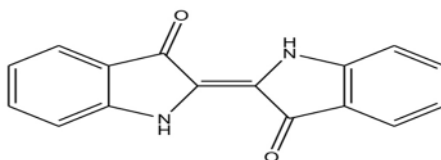


Figure. I.3. Structure de l'indigo.

D) Les colorants Phtalocyanines

Ces types de colorant une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ces Colorants sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, P etc.) [19]

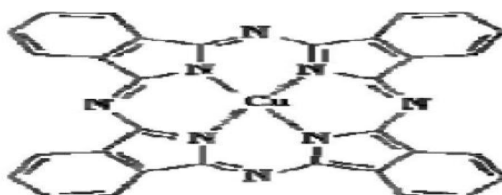


Figure I.4. Structure de phtalocyanine de cuivre

E) Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée En nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement Encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la Simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par La présence d'un groupe intro (-NO₂) en position ortho D'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes Aminés) [20].

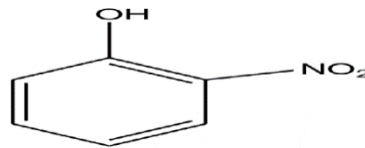


Figure I.5. Exemple de colorant Nitré

I.5.2. Classification tinctoriale

A) Les colorants acides

Ces colorants sont appliqués sur les tissus sous forme inorganique ou solutions d'acides organiques et d'où le nom de colorants acides. Ils sont des composés chargés négativement (anioniques) en raison de la présence de groupe sulfonate ou carboxyle dans la molécule structure et sont couramment utilisés pour les fibres protéiques qui se dénaturent à pH alcalin. Ils se lient principalement à groupe chargé positivement (comme NH₄⁺) de tissus comme laine, nylon, mélanges nylon/coton, acrylique et soie. Les colorants acides commercialement importants sont les colorants azoïques, anthraquinoniques, et le triarylméthane. Les poids moléculaires de ces colorants allant de 200 à 1000 et plus le poids moléculaire est élevé, plus la propriété de nivellement est faible [21].

B) Les Colorants de base

Les colorants basiques sont des composés cationiques (chargés positivement) qui se lient aux surfaces ou groupes de fibres anioniques. Quelques des exemples de colorants basiques sont le cristal violet, la safranine, le bleu de méthylène. Ces colorants sont principalement appliqués à laine, la soie, le coton et les fibres acryliques modifiées [21].

C) Les colorants directs

Les colorants directs sont cationiques ou anioniques, très solubles dans l'eau et appliqué sur les fibres dans des solutions contenant des sels et électrolytes. Ils sont pour la plupart azoïques (un ou plusieurs azoïques liaisons), des composés de phtalocyanine, de stilbène ou d'oxazine. Ils sont utilisés sur le coton, les autres fibres cellulosiques, le papier, cuir, laine, soie et nylon. Ils sont également utilisés comme pH indicateurs et comme colorants biologiques. La qualité de la solidité au lavage de colorants directs est plutôt pauvre et les molécules de colorants sont lessivées progressivement à chaque lavage. Donc spécial un traitement avec des agents de charge cationiques est effectué pour coller le colorant sur les fibres. Peu de colorants directs présentent d'excellentes capacités de résistance à la lumière [21].

D) Les Colorants réactifs

Les colorants réactifs ont été introduits en 1956 et leur utilisation a augmenté. La production totale de colorants réactifs a été rapportée à 350, 000 tonnes en 2011. Ces colorants ont un caractère unique, ils former une liaison covalente avec les fibres Teint. Les fibres les plus couramment teintées comprennent les cellulosiques, soie, nylon et laine. Cependant, ces colorants sont très Sensible à l'hydrolyse dans des conditions alcalines (teinture) et connu pour présenter le taux de fixation le plus faible. Les colorants Réactif sont plus chers que les colorants directs. Cependant, ils ont une excellente reproductibilité des teintures avec excellente résistance à l'humidité [21].

E) Les Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont de nature colloïdale avec une faible solubilité dans l'eau. Ils sont utilisés pour teindre des fibres synthétiques telles que polyester, nylon, triacétate et acryliques. Des solutions dispersées fines de ces colorants sont appliquées directement sur Tissus pour l'absorption colloïdale. Les conditions du bain de teinture Tels que la température et le pH peuvent varier en fonction de l'uniformité du tissu et le degré de pénétration des colorants dans les fibres [21].

G) Les Colorants de cuve

Ces colorants sont essentiellement insolubles dans l'eau et ne peuvent pas être appliqué directement sur les fibres. Ils sont donc appliqués au substrat sous une forme réduite et

soluble et finalement oxydé à la forme insoluble. Les colorants de cuve sont les quinoniques, les anthraquinones et les colorants indigoïdes. L'application des colorants de cuve se fait en conditions alcalin utilisant du dithionite de sodium, de la soude caustique et hyposulfite. Une oxydation ultérieure est effectuée pour piéger le colorant dans la fibre. Les colorants de cuve sont utilisés pour teindre le coton, la laine et d'autres fibres [21].

I.6. Utilisation des colorants

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

- Pigments (industrie des matières plastiques)
- Encre, papier (imprimerie)
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment)
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques)
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...)
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [22]

I.6.1. Toxicité des colorants

Le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires important qui leurs permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation.

Les colorants diazo sont considérés les plus toxiques. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérogènes pour l'homme. Cet effet cancérogène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement toutes liposolubles.

La toxicité des colorants azoïques et leurs dérivés est aggravée par la substitution dans le noyau aromatique notamment par le groupement méthylé, nitro et halogène. En revanche la

présence d'autres substitutions telles que les groupes sulfonates (SO_3H) diminue leur toxicité.

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. Des réactions cutanées allergiques [23].

I.6.2. Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al. ainsi que Buckley et al. [24, 25]. Elles se divisent en trois types :

a. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Adsorption,
- Osmose inverse et filtration,
- Incinération

b. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que $NaOCl$ et H_2O_2),
- Réduction ($Na_2S_2O_4$),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

c. Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Référence

Référence

Référence

- [1] Moïssou LAGNIKA, Moudachirou IBIKOUNLE1, Jean-Pierre C. MONTCHO 2, Valentin D. WOTTO3, Nestor G. SAKITI1, Caractéristiques physico-chimiques de l'eau des puits dans la commune de Pobè (Bénin, Afrique de l'ouest), journal of Applied Biosciences, 31st July 2014.
- [2] MABROUK SAAD AL-NAJJAR, pollution de l'environnement en egypte:risques et Solution, organisation générale égyptienne du livre, le caire, 1999, p:82
- [3]Gérard Gros caudé. L'eau. Volume 1, éditions Quae, ISBN : 9782759211975(1999).
- [4] jeanne mager stellman, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, volume2, 2000
- [5] Serge Hébert et Stéphane Légaré. Suivi de la qualité de l'eau des rivières et petits cours d'eau. Ministère de l'Environnement Gouvernement du Québec, Octobre 2000
- [6]Ahmede benali, Aménagement étatique, gestion sociale de l'eau et dynamiques intentionnelles dans la PMH a Maroc ,2006
- [7] Berebouh N., contribution à l'étude de la contamination par les métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Fer, Ni, Pb, Zn) d'un poisson pélagique, la Sardine (*Sardina pilchard us*, Walbaum, 1972), pêchée dans la baie d'Oran, Th. Magister, ISMAL, p 1997 139.
- [8] Poitou-Charentes, édition 2015 " L'Environnement Poitou-Charentes – Thème Eau" Page (178).
- [9] Bouziane, M. (2000). L'eau de la pénurie aux maladies.
- [10] beya de sidi salem "Caractérisation de la composition chimique des eaux usées Traitées de la STEP de Sebka " mémoire de master, Nouakchott (2013).
- [11] M. Miocque, C. C. Farnoux, and H. Moskowitz, Abrégé de chimie organique : t. 2. Fonctions complexes. Molécules d'intérêt biologique. Masson, 1982.
- [12] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [13] Kushwaha .A.K, Gupta. N, Chattopadhyaya M.C. Removal of cationic méthylène blue And malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal Of Saudi Chemical Society, (2011).
- [14] J. Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie duTravail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris, Editions techniques, 1987, Pp 5.
- [15] Shu H-Y, Chang M-C: Décoloration effects of six azo dyes by o₃, uv/o₃ and uv/h₂o₂ Processes. Dyes and Pigments 2005;65:25-31.

Référence

- [16] Pagga U, Brown D: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in Aerobic biodegradation tests. Chemosphere 1986; 15:479-491
- [17] Lillie .R. D. Les taches biologiques de Conn Williams, Wilkins, Baltimore, MD., USA Catalogue chimique Aldrich, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, États-Unis. (1992)
- [18]Wang. S, Li. H, « Dye adsorption on un burned carbon- Kinetics and équilibre »Journal of Hazardous Materials B, 126: 71-77, 2005
- [19]M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) 125–130,2001
- [20]BARKA N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate Naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn Zohr Agadir, N°65, (2008).
- [21]Sumathi Suresh, Treatment of Textile Dye Containing Effluents, Current Environmentale, Engineering, 2014, Vol.1No .2page 3,6
- [22] M.N Crepy. "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie Dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004)
- [23]Nawaraj Gautam, Food colorants and their toxicology an : overview, sunsari technical college journal 2015:2(1) :69-75
- [24] S. BARCLAY, C. BUCKLEY. Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, Un iversity of Natal Durban, Water Research Commission, South African. (2000).
- [25] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL. The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV décoloration of vinylsulphone dye: part II, Dyes Pigments, 54, 67-78. (2002)

Chapitre II :
L'adsorption et les charbons
actifs

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui un des techniques les plus importants. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certaines polluantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimique, chimiques, pharmaceutiques et aux applications environnementales [1]. L'adsorption se produit en raison de l'attraction d'une molécule de gaz ou de vapeur (appelée adsorbat) par une force provenant d'une surface solide (appelée adsorbant). Par exemple, ces forces attractives peuvent être de type électrostatique, comme les forces de Van der Waal, et créer des liaisons physiques (que l'on appelle physisorption). Si ces forces sont de nature coulombienne, elles créent de véritables liaisons chimiques (on parle alors de chimisorption) [2].

II.1.Définition de l'adsorption

Quand un corps solide est plongé dans un liquide contenant des corps dissous, on constate dans certaines circonstances que la composition chimique du liquide varie au voisinage de la surface du solide dû à la fixation de certains corps dissous sur les solides. Cette adhérence de corps adsorbés sur la surface solide doit être reliée au champ de force moléculaire se créant à la surface du solide : c'est le phénomène d'adsorption.

L'adsorption offre à l'industrie toute une gamme de possibilités et de solutions éprouvées pour résoudre des problèmes spécifiques à chaque type d'industrie. En pratique, elle est utilisée dans le traitement des gaz et des eaux, la récupération des produits organiques et les constituants coûteux mais aussi pour la séparation des mélanges ainsi que dans l'industrie textile et séchage des gaz [3].

II.2.Description du mécanisme d'adsorption

La dynamique d'adsorption peut être interprétée selon un mécanisme de diffusion voire d'un traitement cinétique. Ces deux doivent évidemment conduire à des vitesses égales pour le processus. Le processus de transfert de matériau (substrat) à partir d'une phase liquide à phase solide (support) comprend cinétiquement trois étapes importantes (Figure I-4), si l'on exclut le transport du soluté au sein de la solution, en particulier lorsque le système est agité :

- Diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant.

- «Diffusion externe» ou transfert de masse externe ; il correspond au transfert du soluté de La phase Fluide (liquide) au voisinage de la surface externe de la particule ;
- Diffusion dans les pores de l'adsorbant, appelé « diffusion intra-particule » ou transfert masse interne dans les pores ; Cette étape se développe dans la phase fluide contenue dans à l'intérieur des pores ;

La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ou diffusion de surface » ; il correspond à la liaison des molécules du soluté sur l'ensemble surface du solide. Une (ou plusieurs) de ces étapes peuvent être déterminantes cinétiquement (ou limitant). Étant donné que la réaction de surface est également une étape rapide [4].

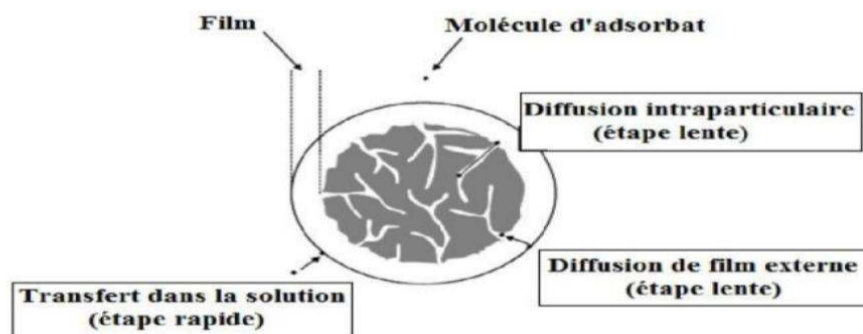


Figure .II.1. Etapes de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif

II.3.Types d'absorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorption de nature différente : adsorption physique et adsorption chimique [5].

II.3.1.Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase Fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole. [6]. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [7].

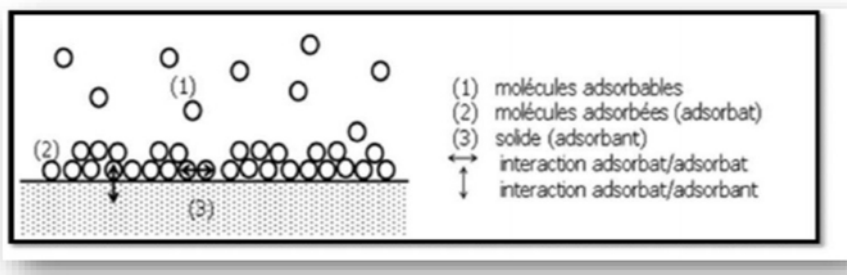


Figure .II.2. Schéma de l'adsorption physique.

II.3.2. Adsorption chimique

Ou consiste en une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ.mol^{-1} et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de fortes liaisons entre adsorbat et adsorbant (covalent par exemple). La couche adsorbée est au mieux mono moléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation [8]. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface adsorbat [9]. La comparaison entre ces deux types d'adsorption se fait en se basant sur plusieurs Critères, regroupés dans le tableau suivant

Tableau .II.1. Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal /mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inferieure a la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu

Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une mono couche

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

II.4.1. Structure de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [10].

II.4.2. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [11].

II.4.3. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires [12].

II.4.4. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [13].

II.4.5. 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, phénols 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,...) [14].

II.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elle est obtenue en mesurant les volumes de molécules gazeuses ou les concentrations des solutés dissous dans des liquides, fixés à la surface du solide à une température fixe. Elle est représentée, dans le cas des gaz, par le volume adsorbé (V_{ads}) en fonction de la pression relative (P/P_0) dans le cas des liquides, l'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e ($mg.g^{-1}$) en fonction de la concentration à l'équilibre C_e ($g.L^{-1}$) et permet d'évaluer la capacité maximale d'adsorption, la surface spécifique de l'adsorbant, le volume et la taille des pores ainsi que la chaleur d'adsorption [15].

On peut calculer la capacité d'adsorption à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du soluté adsorbé en (mg.L-1);

C_e : concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg.L-1);

m : masse de l'adsorbant en (g);

q_e : quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg.g-1);

V : volume de la solution en (L).

II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [16]. Ces classes sont représentées sur la Figure.II.3. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbé et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [17] :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

II.5.1.1. Les isothermes de type C

Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d (l.kg⁻¹) [14]. Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

II.5.1.2 Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [18]). Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée

diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [19].

II.5.1.3. Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

II.5.1.4. Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique ; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative[16].

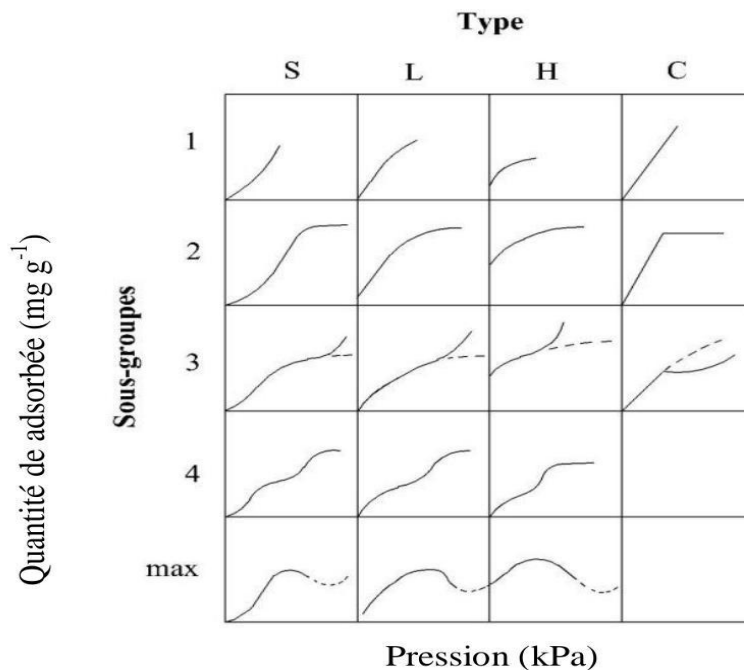


Figure. II.3. Classes des isothermes d'après Gilles et al.

II.5.2. Modèles principaux d'isotherme d'adsorption

II.5.2.1. Isotherme de Langmuir

L'équation de Langmuir traite l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat comme linéaire, réversible, et réaction chimique monocouche. Développée par I. Langmuir en 1915, cette équation est une équation relativement simple qui suppose que la surface de l'adsorbant est complètement homogène, et que chaque "site" de l'adsorbant peut se lier à un maximum d'une molécule de l'adsorbat, et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules de l'adsorbat. Le modèle d'adsorption de Langmuir peut être exprimé sous la forme suivante [19]

$$q_e = \frac{(Q_q K_L C_e)}{1 + K_L C_e} \quad \text{(II.2)}$$

Où :

q_e : Charge d'équilibre sur l'adsorbant (mg/g).

Q_q : Capacité d'adsorption ultime de l'adsorbant (mg/g).

k_l : Énergie relative d'adsorption, également connue sous le nom de constante d'équilibre – typiquement déterminé empiriquement (L/mg), aussi appelé b.

C_e : Concentration d'équilibre dans le flux de déchets (mg/L). Les avantages de l'équation de Langmuir comprennent la simplicité et l'applicabilité à un large éventail de données. Les limites du modèle comprennent l'hypothèse de monocouche, la réversibilité de la liaison et les taux d'absorption constants [19].

II.5.2.2 .Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface [19].

La forme non linéaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{(II.3)}$$

Avec :

q : Quantité d'adsorption en mg/g ;

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/L ;

$1/n$: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes K_f et $1/n$ peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\text{Log}(q) = \log (K_f) + 1/n \log (C_e) \quad (\text{II.4})$$

Une valeur de K_f Élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est Importante. Tandis qu'une valeur de $1/n$ inférieure à 1 indique que le processus D'adsorption Est favorable.

II.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est importante du point de vue qu'elle contrôle l'efficacité du processus. La caractérisation de la surface de l'adsorbant est un facteur essentiel qui affecte le taux des paramètres et la résistance à la diffusion joue également un rôle vital dans le transport global du soluté. La cinétique d'adsorption qui définit l'efficacité de la sorption du colorant bleu direct 71 a été déterminée par les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-deuxième ordre et de diffusion interarticulaire [22].

II.6.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

L'expression est donnée par Lagergren [23]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.5})$$

Où :

K_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les CA s en (min⁻¹).

q_e : Quantité du BM ou du VB adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité du BM ou du VB

Adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

II.6.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

Où :

k_2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du BM ou du VB sur les CA s en (g/mg/min).

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

q_t : Quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

II.6.3. Diffusion interarticulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963).

Ces travaux montrent que [25,26]:

$$q_t = K_i t^{0.5} + C \quad (\text{II.7})$$

Où k_i est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à k_i et une ordonnée à l'origine égale à C. Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitant [25]. Dans le cas où cette droite ne passe pas par l'origine, la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, ce qui implique que d'autres mécanismes sont impliqués [25]

II.7. Définition charbon actif

Le charbon actif également appelé charbon activé est un matériau noir principalement sous forme granulaire ou pulvérulente composé essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. De part cette porosité, la surface développée par le charbon actif est énorme, un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m²g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [27].

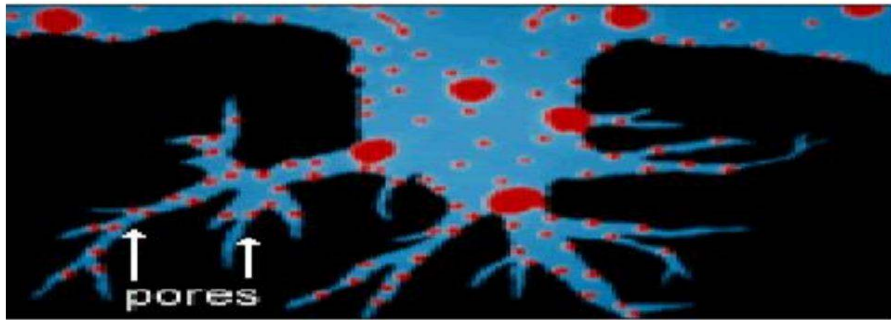


Figure. II.4. Structure d'un pore.

Les CA existent sous plusieurs formes : en grain, en poudre ou en bâtonnets. 55% de la production totale des charbons actifs commerciaux est sous forme pulvérulente, 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets [28].

II.7.1.Origine du charbon actif

D'origine organique ou minérale, il provient de diverses matières animales et végétales (coque de Noix de coco, tourbe, houille...), les charbons actifs issus de ces derniers produits sont les plus souvent Employés pour le traitement de l'eau naturelle ou résiduaire. Pour des recherches spécifiques, on peut Avoir recours à des produits carbonisa blés comme le sucre qui donne du charbon actif chimiquement Pur [29]

La figure présente un organigramme explicatif de l'activation physique et chimique du Charbon-actif.

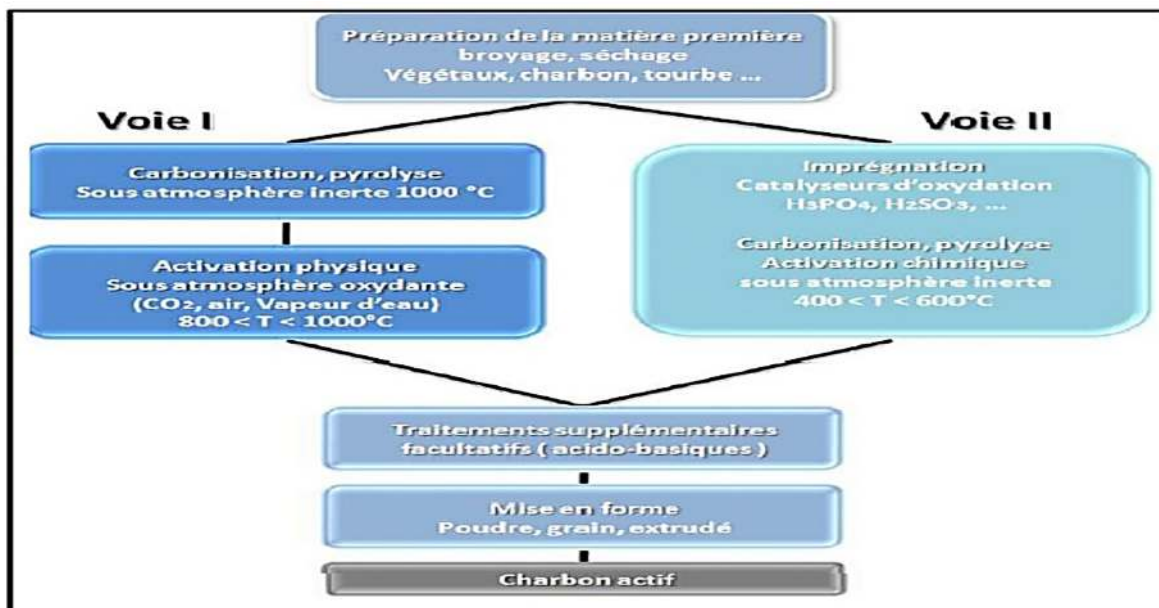


Figure.II.5. Principes de fabrication des charbons actifs

II.7.2. Les Types de carbone actif

➤ **charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [32].



Figure .II.6. Charbon actif en poudre

➤ **charbon actif granulé**

La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau [33].



Figure .II.7. Charbon actif granulé

➤ **Le charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé comme présentée dans la figure I.2 est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé Pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [34].



Figure. II.8. CA extrudé.

II.7.3. Préparation du charbon actif

La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes : la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisât ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en œuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [35].

a. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières organiques, éliminant les autres espèces que le carbone. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600°C et 800°C [36]. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment élevée pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse inadaptée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La surface spécifique est augmentée durant le processus d'activation [37]

b) Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et dans une certaine mesure, pour agrandir les pores créés pendant le processus de pyrolyse. La nature du matériau le point de départ ainsi que les conditions de pré pyrolyse déterminent la structure et la longueur des pores. L'activation surprime les structures de carbone désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques avec agents activateurs. Il existe deux méthodes d'activation, activation physique et activation chimique [38].

II.7.3.1. Activation physique

Se compose d'une oxydation à haute température (750 – 1000 ° C) du carbonate par agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, dans ce procédé sont

l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet à basse température la cinétique L'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution homogène de la taille des pores dans tout le volume du matériau. Lorsque la température augmente, la vitesse de réaction Augmente plus rapide que la diffusion de gaz oxydant. Le processus est donc limité par le transport gaz oxydant à l'intérieur du matériau, ce qui entraîne une perte d'homogénéité de la porosité [38].

II.7.3.2. Activation chimique

Est un procédé alternatif qui implique un agent chimique tel que H_3PO_4 favorisant la déshydratation, suivie d'une réorganisation structurale à des températures inférieures à celles du processus ci-dessous. La carbonisation et l'activation sont concentrées en une seule étape. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation, plus ce dernier, plus le diamètre des pores est grand [39]. Dans le processus d'activation chimique, le taux d'imprégnation, c'est-à-dire le rapport de la masse de l'agent d'activation par rapport à celle de la matière première sèche est l'une des variables ayant un effet majeur sur les caractéristiques du charbon actif produit. Produits chimiques utilisés sont des agents déshydratants qui pénètrent dans la structure du charbon pour générer de minuscules pores. Parallèlement à leur influence sur le développement de porosité, ces agents activant augmentent la surface spécifique du charbon [40].

II.7.4. Propriétés de charbon actif :

III.7.4.1. Propriétés physiques :

➤ Structure du charbon actif

Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å (Figure 06). La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [41].

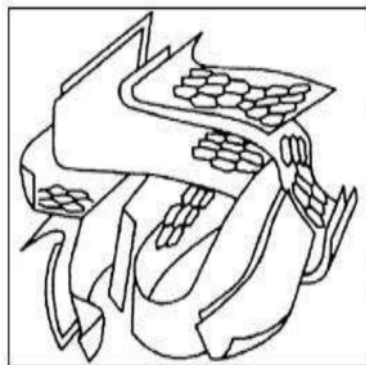


Figure .II.9. La Structure d'un charbon actif

➤ **La surface spécifique (aire massique)**

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 \text{ m}^2 / \text{g}$ [41].

➤ **La porosité**

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique (le tableau. II.2 et la figure .II.10. Ci-dessous) [41].

Tableau.II.2. Classification de CA selon la porosité

Type de pores	Rayon(nm)	Surface spécifique (m^2 / g)	Volume massique (ml /g)
Micropores	<2	600-1500	0,2-0,6
Mésopores	2-50	20-70	0,02-0,1
Macropores	>50	0,5-2	0,2-0,8

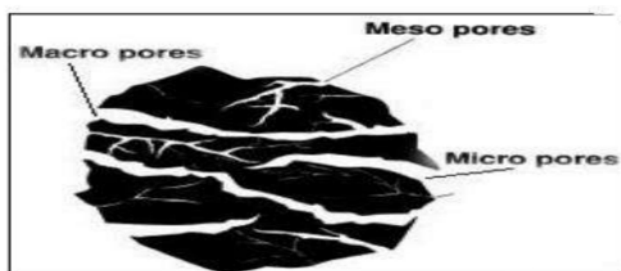


Figure. II.10. Structure poreuse de charbon actif

II.7.5.2. Propriétés chimiques :

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [42].

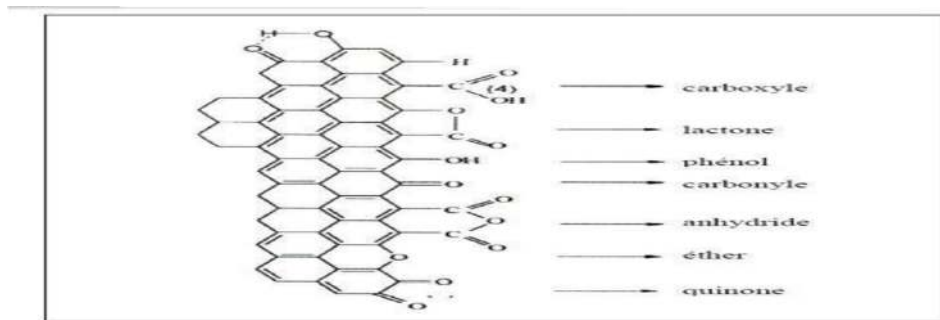


Figure II.11. les Groupements de surface du CA.

II.7.6. Utilisation du charbon actif

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

- Traitement des eaux potables et résiduaires.
- Purification de produits industriels.
- Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé Par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour L'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- Les filtres à charbon actif contenus dans certaines voitures, fixent les émanations d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent des véhicules à l'arrêt.
- Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est élargie au traitement des eaux usées en raison non seulement de ses qualités d'adsorbant mais aussi du rôle épurateur Joué par les bactéries qui y sont fixées [43].

Référence

Référence

- [1] M. Deribere, A. Esme, La bentonite : Les argiles colloïdales et leurs emplois. France Dunod, 1998, p.1941.
- [2] N. Chaouati, A. Soualah. Adsorption of phenol from aqueous solution onto Faujasite zeolites with different Si/Al ratios. Algerian Journal of Environmental Science and Technology December edition. Vol.3. N°3-A. (2017) ISSN
- [3] : C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU 1992
- [4] Cook D, Newcombe G, Sztajn bok P (2001), The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, Water Research, 35, p.1325-1333.
- [5] POPESCU M., BLANCHARD J., CARRE J., Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation, 1998.
- [6] M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU, Adsorption of phenol from aqueous Solutions using activated carbons prepared from Tectona grandis sawdust by ZnCl₂ Activation, Chemical Engineering Journal vol 115, p. 121–131, 2005.
- [7]- S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p.30.
- [8] - S. Arris. (200), Etude Expérimentale De L'élimination Des polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Sous-Produits, Thèse de doctorat, Université de Constantine, p. 30.
- [9] S. E. Chitour, "Physico-chimie des surfaces, volume II, éd OPU." Alger, 1992.
- [10] Hawleys condensed chemical dictionary 11th édition
- [11] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption, argiles et de colorant cationique, thèse de doctorat ,2011.

Référence

[12]. F.Bouchemal, S. Achour. Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain. Laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal, (2007).

. [13]C.H. Giles, D.Smith, J.Colloid Interf.Sci.47(1974)755-765.

[14]F.BOUDRAHEM et H.AMIROUCHE, étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé à partir du marc de café et modélisation par plans d'expérience, mémoire de fin d'études, (2004).

[15] Wang. S, Nan. Z, Li. Y, Zhao. Z, « The chemical bonding of copper ions on kaolin from Suzhou, China » Journal of Desalination, 228: 97-107, 2009.

[16]LIMOUSIN G, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V. et KRIMISSA M.

Sorption isotherms : à review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, 2007, pp.294-275.

[17] Joroslow, Os'cik. Adsorption, Ellis Horwood limited, England. (1982).

[18] Francisco Arias, Tushar Kanti. Removal of zinc metal ion (Zn^{+2}) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: A kinetic and equilibrium study. Journal Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 348 (2009) 100–108

[19] E. Robert Alley, Water Quality Control Handbook, 2nd ed, McGraw-Hill Companies, USA, 2007.

[20] Freundlich H: Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann, Leipzig, 1906

[21] I.Aroun1, N.Bensacia1, K.Seffah2, S.Benyahia. Kinetic and Equilibrium Studies of Salicylic acid Adsorption from Contaminated Water by (Alginate/Chitosan/Cobalt ferrite) Nanocomposites Algerian Journal of Environmental Science and Technology December edition Vol.5. N° 3. (2019)

[22]H. Aksas, H. Cherifi-Nacy, N. Babaci, K. Louhab. Etude potentielle de mélange des adsorbants naturels (grignons d'olive et noyaux de dattes) pour l'adsorption du Chrome. Algerian Journal of Environmental Science and Technology Avril edition. Vol.2. N°2. (2016)

Référence

- [23] S. Langèrent, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. Kungliga svenska, Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898) 1-39.
- [24] Y. S. HO, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chem. Eng. J. 70 (1998) 115-154.
- [25] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, et al. (2015), Adsorption of methylene blue by a high efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics And mechanism analysis. Chemical Engineering Journal 259, 53–61p.
- [26] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al, (2015). Adsorption of textile Dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. Water Resources and Industry 9, 16–29p
- [27] C.E. Chitour, Physico-chimie des surface, vol 2, édition OPU ,1992
- [28] Ljubisa R. Radovic. Chemistry and Physics of carbon; vol (30), 1-36, (2008).
- [29] Lina Ramirez Arenas a, Stéphan Ramseier Gentile b, Stéphane Zimmermannb, Serge Stoll. Nanoplastics adsorption and removal efficiency by granular activated carbon used in drinking water treatment process. Science of the Total Environment 791 (2021) 148175 journal homepage: www.elsevier.com.
- [30] Valix M. Cheung W H. and McKay G. (2004). Preparation of activated carbon using Low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. Chemosphere, 56(5): p. 493-501.
- [31] Valix M. Cheung W.H. and McKay G. (2006). Roles of the textural and surface chemical properties of activated carbon in the adsorption of acid blue dye. Langmuir, 2006. 22(10): p. 4574-82
- [32] Huang, L., Study on mechanism and influential factors of the adsorption properties and régénération of activated carbon fiber felt (ACFF) for Cr(VI) under electrochemical environment. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 45(6): p. 2986-2994, 2014.
- [33] M. Prashanthi, R. Sundaram, A. Jeyaseelan, T. Kaliannan, Bioremediation and sustainable technologies for cleaner environment, Springer (2017) granulé

Référence

- [34] N. Yahiaoui, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. (2012)
- [35] M. López- Ramón, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, R. Hidalgo-Alvarez, Activated carbons from a subbituminous coal: pore texture and electrokinetic properties, Carbon 31 (1993) 815-819. .
- [36]Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. Préparation of activated carbons from Spanish anthracite. I. Activation by KOH, Carbon, 2001, 39 (5), 741-749.
- [37] Kercher, A.K., Nagle, D.C., Microstructural evolution during charcoal carbonization By X-ray diffraction analysis, Carbon, 2003, 41 (1), 15-27.
- [38] LILLO-RÓDENAS, M. A., CAZORLA-AMORÓS, D., et LINARES-SOLANO, A. Under standing chemical réactions be tween carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. Carbon, 2003, vol. 41, no 2, p. 267-275.
- [39] Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh, H, Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, (1997) 35-101.
- [40] Williams P. T., A. R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 971-986
- [41]. N.Bouziane « Elimination du 2-mercapto Benzo thiazole par voie photochimique et par Adsorption sur le bentonite et le charbon actif en poudre ».Ingénieur d'état en chimie Pharmaceutique de Boumerdes
- [42] E. Fernandez Ibanez « Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseur Végétaux durs et mous ».2003.Thèse de doctorat, univ de Neuchâtel.
- [43] Mémento Technique de l'eau ,9 éme édition dégréement suez, Paris, France, 1989

Chapitre III :

Résultats et discussions

Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à la bio sorption de bleu direct71 sur le charbon active. Dans la première partie. Dans ce contexte, nous avons été amenées à évaluer l'influence des conditions opératoires sur le rendement d'élimination de BD71 en mettant le point sur : Le temps de contact ; Le pH initial de la solution pH [3 -11];

La concentration initiale du colorant (10 - 50 mg /L) ; La quantité de charbon actif (0,15 g/ L); La température du milieu (ambiante). Dans une seconde partie, nous avons étudié les isothermes d'adsorption. Les modèles de Langmuir, Freundlich ont été appliqués et comparés vis à vis de leur capacité à reproduire les isothermes d'adsorption du colorant sur charbon actif commerciale simuler les données expérimentales. Ensuite, nous avons appliqué les différents modèles de réaction de surfaces telles que le pseudo premier-ordre et le pseudo second-ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire.

III.1 Matériels et méthodologie d'analyse**III.1.1 Colorants**

Les études d'adsorption ont été réalisées sur d'un colorant azoïques le Blue direct 71 est un colorant appartenant à la famille des colorants azoïques [1], fournis par la société algérienne de textile MEDIFIL (Bougaa, Setif). Le colorant a été fourni sous forme solide, avec une pureté supérieure à 99 %. Le choix de ce polluant s'explique par son fréquence dans les eaux usées issues des industries textiles, son résistance à la dégradation, sa stabilité chimique et thermique et sa toxicité [2]. De plus, cette substance à la propriété de s'ioniser en solution et de former des anions, qui possèdent une grande affinité pour les surfaces d'adsorbants chargés par des groupements acides.

La structure de DB71 est donnée dans la Fig. 1. DB71 est un colorant triazodirect (formule moléculaire brute $C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$ masse molaire : 1029,86 g mol⁻¹, C.I. N° : 34140, $\lambda_{max} = 584$ nm) [2].

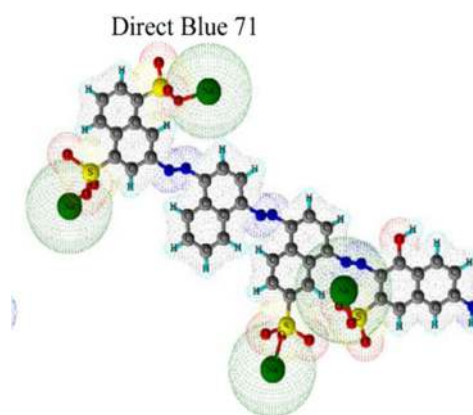


Figure.III.1. Structure Blue direct 71

III.1.2. Préparation des solutions aqueuses des colorants

Une solution mère de colorant BD71 a été préparée par dissolution sous chauffage à 50°C et agitation magnétique de 1 g de colorant dans 1 L de l'eau distillée, elle a été conservée dans l'obscurité et renouvelée toutes les semaines. Des échantillons de différentes concentrations de colorant ont été préparés par dilution à partir de la solution mère.

III.1.2.1 Adsorption

Tous les tests d'adsorption ont été réalisés en mode Batch suivant un même protocole expérimental. Une quantité définie du charbon actif préalablement séché et mise en contact avec 100 ml d'une solution de colorant de concentration donnée pendant un intervalle de temps fixé ; le mélange est agité dans un réacteur. Les prélèvements d'échantillons effectués sont centrifugés à 4000 tr.min⁻¹ pendant 10 min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (Shimizu UV-1700).



Figure.III.2. Spectrophotomètre UV Visible.

Les concentrations résiduelles du colorant sont mesurées par spectrophotométrie UV-Visible en utilisant la longueur d'onde d'absorption à laquelle le colorant absorbe le plus de lumière. Les concentrations de colorant en solution peuvent être déterminées quantitativement selon la loi de Lambert-Beer :

$$A = \epsilon l C \quad \text{(III.1)}$$

Où

A : absorbance,

C : concentration du matériau absorbant la lumière,

l : longueur du trajet de la lumière à travers le matériau absorbant la lumière,

ϵ : le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

En utilisant l'équation de régression linéaire obtenue en traçant une courbe d'étalonnage sur une gamme de concentrations.

La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à un instant t (q_t) et le rendement d'élimination (R) pour chaque colorant étudié, sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \quad \text{(III.2)}$$

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100 \quad \text{(III.3)}$$

Avec :

q_t : Quantité de colorant adsorbé par gramme d'adsorbant à l'instant t ($mg \cdot g^{-1}$).

C_0 : Concentration initiale du colorant ($mg \cdot L^{-1}$).

C_t : Concentration du colorant dans la solution à l'instant t ($mg \cdot L^{-1}$).

V : le volume de la solution traitée (L)

m : masse de l'adsorbant (g).

III.1.2.2 Le spectre d'absorption du colorant

Le spectre d'absorption de la molécule du colorant bleu direct 71 présente un maximum d'absorption à $\lambda = 586$ nm. Sur la base de ce résultat, on a établi la courbe d'étalonnage de l'appareil avec la couleur utilisée afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquelles la loi de Beer_lambert est respectée.

III.1.2.3 La courbe d'étalonnage :

A partir de la solution mère de notre expérience ($C = 1$ g/l) et le pH=07, ont préparé des solutions filles de concentration de 1 à 10 mg/L

Remarque : nous avons obtenu la même longueur d'onde après avoir fait la même expérience avec les pH 3 et 09.

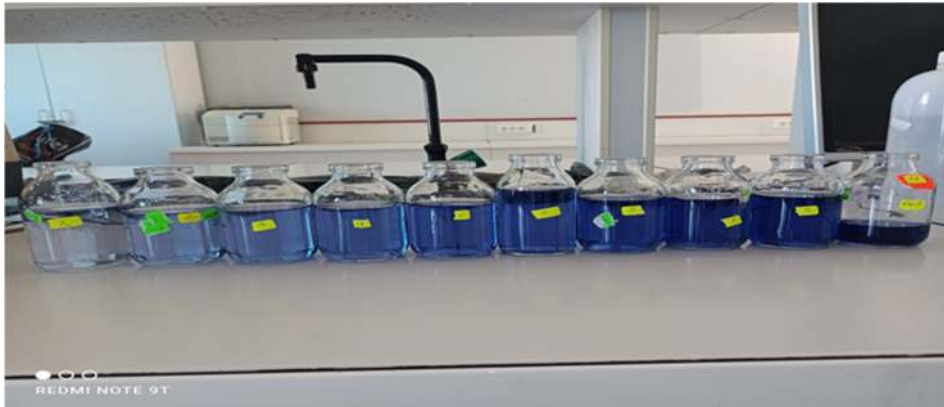


Figure.III.3 .La préparation de solution fille de Blue direct71.

On passe les solutions filles dans UV-Visible à $\lambda_{\max} = 586$ nm pour chaque solution des valeurs absorbance en fonction de la concentration sont présentés respectivement sur la Figure III.4.

La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance (Figure.III.4)

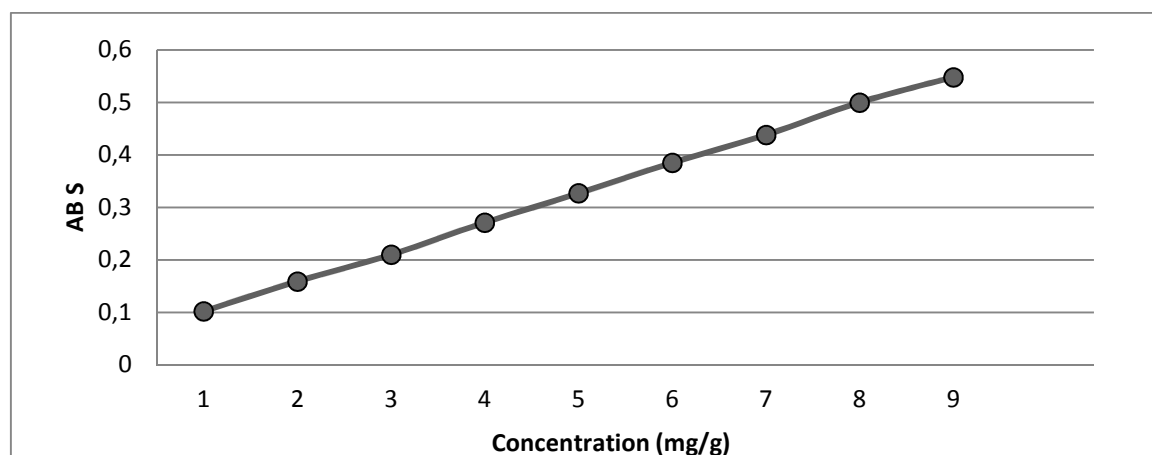


Figure.III.4.Courbe d'étalonnage du Blue direct 71.

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Beer-Lamber est vérifiée dans ce domaine de concentration.

III.1.2.4 Les paramètre influençant sur l'adsorption

Pour optimiser et de déterminer les meilleures conditions de l'adsorption deux paramètres physico-chimiques influençant sur l'adsorption du BD 71 sont étudiés :

- L'effet du pH sur l'adsorption des colorants par les expériences ont une concentration initiale du colorant de 10 mg.L^{-1} pour des valeurs de pH entre 3 et 11 et dans une température ambiante en utilisant une masse de charbon ($0,15 \text{ g.L}^{-1}$ de CA dans 100 mL de la solution. Les solutions testées ont été agitées à une vitesse de 200 rpm pendant 90 min.

- L'effet des concentrations initiales de colorant a été réalisé en agitant 100 mL de solution de colorant de concentrations varier de 10 et 50 mg.L^{-1} avec une quantité constante d'adsorbant (0,15 g). Tous les échantillons ont été ajustés à un $\text{pH} = 5$ avant d'ajouter l'adsorbant et la température ambiante pendant 90 min.

III.2.1. Effet de pH

Le pH joue un rôle important dans l'étude de l'adsorption en raison de son effet sur les propriétés de surface de l'adsorbant qui modifient la charge et le degré d'ionisation du groupe fonctionnel [6]. Dans ce processus, les résultats d'adsorption du colorant (BD71) sur CAC sont représentés dans la figure III.5.

Dans la gamme de pH étudiée dans la gamme (3-11). On remarque que la quantité d'absorbé maintient une forte augmentation lorsque la valeur du pH est (3-5) et le pourcentage d'élimination est de (82 % à 90 %), puis elle diminue significativement dans la gamme de pH (5-11) auquel le pourcentage d'élimination variait de (90 % à 68 %), ce qui indique que le pH affecte grandement l'adsorption. Le pH = 5 en obtient la limite maximale d'élimination qui atteint 90 %, du fait que le colorant se trouve dans un milieu acide pH = 5 et il est anionique et porteur d'un groupe sulfonique (SO_3^-), qui est attiré par une forte attraction électrostatique qui se produit sur les sites de charge positifs de surface du CAC. Cependant, à des valeurs de pH plus élevées, le pourcentage d'élimination diminue de manière significative avec l'augmentation du pH. Cela peut être dû à l'abondance d'ions OH^- qui entrent en compétition avec les molécules de colorant chargées négativement pour occuper les sites d'adsorption qui sont également responsables de l'élimination du colorant [7].

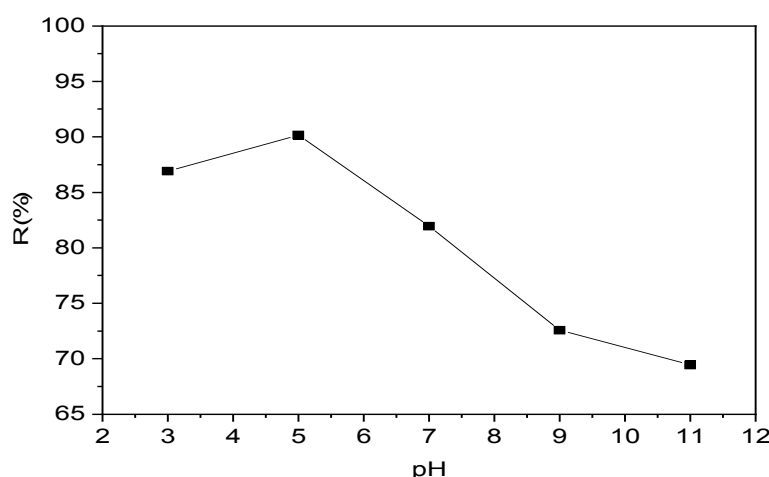


Figure. III. 5. Influence du pH sur le rendement.

III.2.2 Effet de concentration initiale

L'effet de la concentration initiale du colorant BD 71 sur l'élimination par CAC a été étudié comme indiqué dans (figure.III.6). On a constaté que le pourcentage d'élimination du colorant diminuait avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbât.

Ce comportement s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations en colorant, la mobilité du milieu réactionnel s'intensifie ce qui favorise le phénomène d'adsorption et qu'à faible concentration de colorant, le nombre des sites actifs sont élevés par rapport au nombre total de molécules de colorant en solution. Cependant, avec l'augmentation des concentrations

de colorants, le nombre de sites d'adsorption actifs n'est pas suffisant pour les adsorber, ce qui conduit à une compétition entre ces ions sur les sites d'adsorption, et cette dernière rend l'accessibilité aux sites actifs plus difficile ce qui défavorise le phénomène d'adsorption [8].

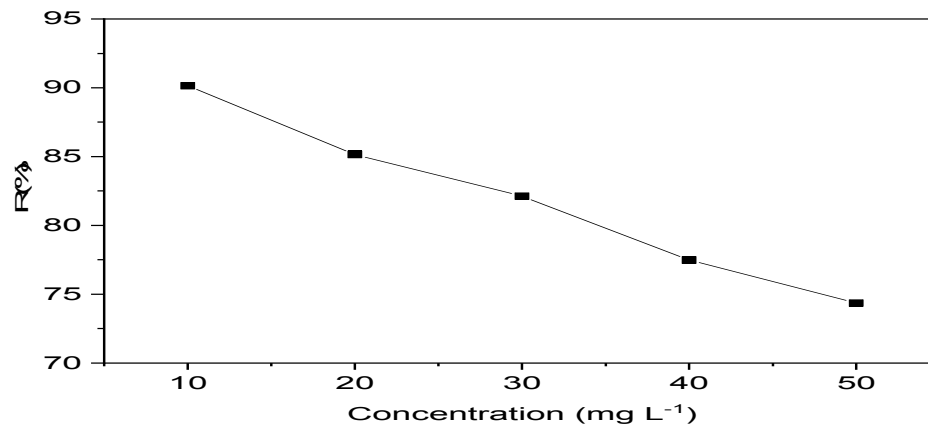


Figure.III.6. Influence de la concentration initiale sur le rendement.

III.2.3. Modélisation avec les isothermes d'adsorption

L'étude d'isotherme est réalisée pour comprendre le phénomène d'adsorption du BD71 sur le charbon actif et connaître les propriétés et l'effet des conditions opératoires liées à l'adsorption. Cette procédure est réalisée à une température ambiante. Les résultats à l'équilibre ont été modélisés par le modèle de Langmuir et Freundlich [9].

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le tableau III.1 qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que le coefficient de corrélation (R^2). Nous pouvons constater que le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux les données expérimentales, avec un coefficient de corrélation de 0,99, la constante k_f 149,65 mg.g^{-1} et $1/n$ étant compris entre 0,1 et 1, nous pouvons conclure que l'adsorption de BD 71 sur CAC peut être décrite par le modèle de Freundlich [10][11].

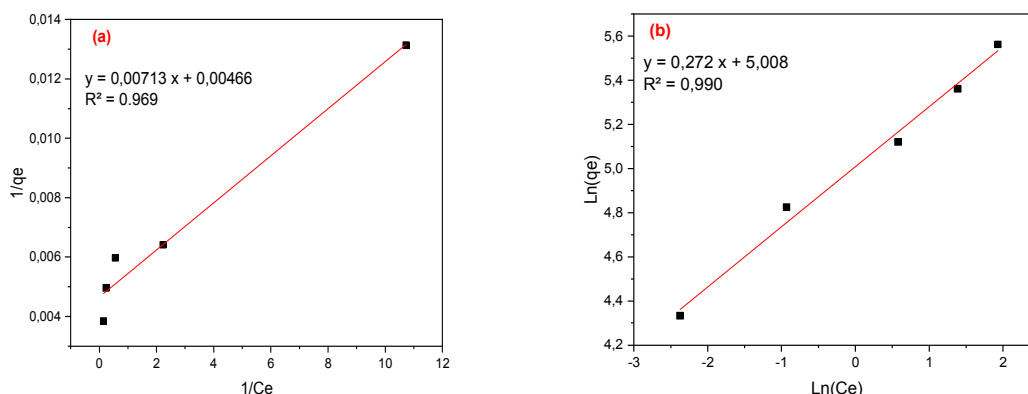


Figure.III.7 Modélisation d'isothermes d'adsorption (a) Langmuir, (b) Freundlich

Tableau III.1 Constantes des différents modèles d'isothermes

Langmuir			Freundlich		
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_{mkL}}$			$lnq_e = lnK_f + \frac{1}{n}lnC_e$		
R^2	q_m	K_L	R^2	K_f	$\frac{1}{n}$
0,969	111,06	0,170	0,99	149,65	0,272

III.2.4. La cinétique d'adsorption

Les quantités d'adsorption de DB71 par rapport au contact temps sont présentées dans la Figure. III.8. Ce graphique montre quand un l'équilibre est progressivement atteint et que la quantité de colorant adsorbé augmente avec le temps de contact. Le graphique montre également qu'une augmentation de concentration initiale de colorant entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption du colorant sur l'adsorbant, confirmant l'interaction électrostatique entre les groupes SO_3^- et l'adsorbant. La concentration de colorant initial jeu un rôle important dans les capacités d'adsorption. La cinétique d'adsorption était plus rapide à faible concentration de colorant (jusqu'à 50 min) et elle diminue lorsque la quantité de colorant dans la solution augmente [13].

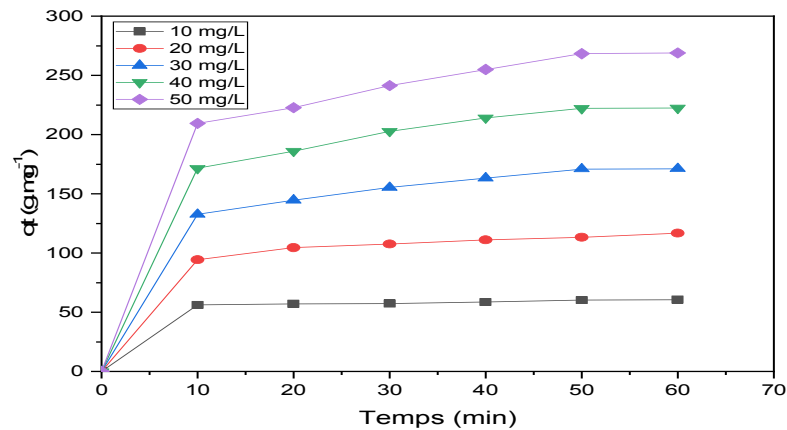


Figure III.8. Effet de la concentration de bleu direct 71 sur l'adsorption

III.2.5. La modélisation cinétique d'adsorption

La modélisation de la cinétique d'adsorption du BD71 s'effectue par application de trois modèles qui sont : le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particules. Cette modélisation permet la compréhension du mécanisme d'adsorption. À partir de la figure ln ($q_e - q_t$) en fonction du t obtenu aux concentrations initiales de 10 - 50 mg/L et à température ambiante,

la constante de vitesse de premier ordre (K_1) et les valeurs $q_{e \text{ cal}}$ ont été déterminées. La figure III.7.1(a) montre un tracé de la forme linéarisée de Le modèle de pseudo-premier ordre à toutes les concentrations étudié. Une comparaison des résultats avec les coefficients de corrélation et la constante de vitesse (K_1) est présentée dans tableau 2. Les coefficients de corrélation pour le modèle cinétique pseudo-premier ordre obtenu à toutes les concentrations les valeurs de R^2 ont été trouvées relativement faibles et comprises entre 0,76 et 0,83. Le calcul de (q_e) pour les différentes concentrations montre que les quantités adsorbées de colorant sont plutôt faible. Ces observations nous mènent à dire que les résultats expérimentaux de l'adsorption du BD71 ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre.

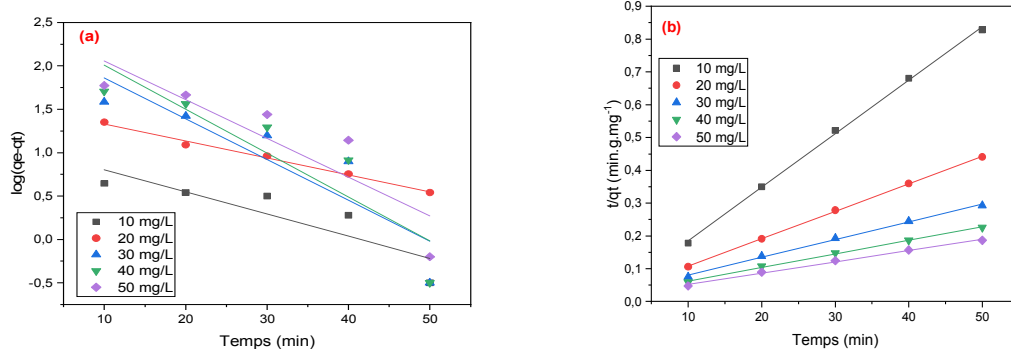


Figure III.9 .Modélisation de la cinétique d’adsorption. (a) pseudo-premier ordre (b) modèle-seconde ordre

En utilisant l’équation (II.2), t/q_t a été tracé en fonction de t à des concentrations initiales de colorant de 10,-50 mg/L et à une température ambiante (figure 2(b)), la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (k_2) et les valeurs de (q_{e2}) ont également été déterminées à partir de la pente et l'intersection des parcelles. Les valeurs des paramètres (k_2) et (q_{e2}) calculé et expérimental et les coefficients de corrélation sont également présentés dans le tableau 2. D'après les valeurs de R^2 pour la cinétique de pseudo-second ordre, sont très élevées et elles sont toutes de l’ordre de 0,99 et dépassent de loin celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre, pour toutes les concentrations étudiées, cela nous amènent à la conclusion que le processus de l’adsorption décrit parfaitement par le modèle de pseudo-second ordre [14].

Tableau III.2 Résultats de la modélisation de la cinétique d’adsorption du BD71

C (mg/L)	Pseudo-first ordre			Pseudo-second ordre		
	$log(q_e - q_t) = log(q_e) - \frac{K_1}{2,303} t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
	$q_e\ cal$	K_1	R^2	$q_e\ cal$	K_2	R^2
10	11,47	0,059	0,761	61,27	0,0121	0,998
20	33,62	0,045	0,992	119,33	0,0030	0,999
30	214,22	0,108	0,791	184,84	0,0011	0,997

40	325,40	0,117	0,811	242,13	0,0008	0,997
50	319,36	0,103	0,781	290,70	0,0007	0,995

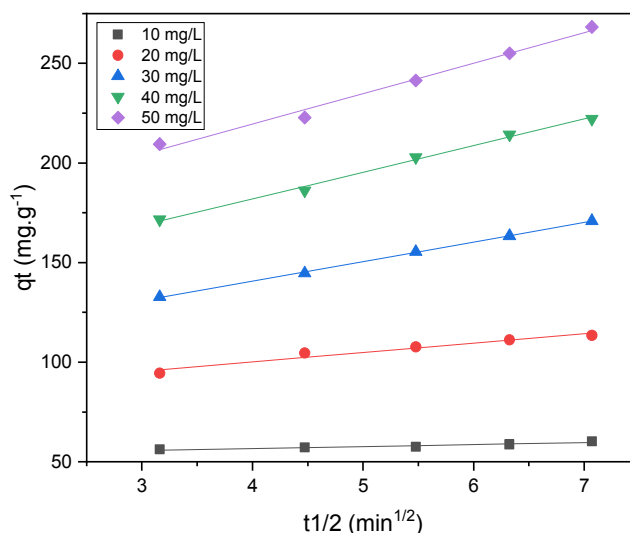


Figure III.10 .Modèle cinétique de diffusion intra particule

Généralement, un processus est contrôlé par diffusion si sa vitesse dépend de la vitesse à laquelle les composants diffusent l'un vers l'autre. La possibilité de diffusion intra-particule a été explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particule donné par Weber–Morris [15]. Les valeurs de k_{id} et C peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des tracés q_t en fonction $t^{1/2}$ [16]. Les courbes donnent une ligne droite révélant une caractéristique linéaire seule la diffusion intra particulaire contrôle le mécanisme d'adsorption. Les différentes constantes de diffusion intra-particulaire k_{id} , C et le coefficient de corrélation ($R^2 > 0,9$) présentés dans le tableau .III.3

Les courbes ont été tracées dans une gamme de temps de contact suffisants entre CAC et BD 71, elles ne passent pas par l'origine, peut-être en raison de la différence de transfert de masse des molécules d'adsorbant de la solution à la surface de l'adsorbant. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine C donnent une idée de l'épaisseur de la couche limite, plus l'ordonnée à l'origine est élevée, plus l'effet de la couche limite est important. En outre, un tel écart par rapport à l'origine indique que la diffusion dans les pores n'est pas la seule étape de contrôle

du taux. Les valeurs de k_{id} augmentées avec l'augmentation de la concentration initiale de BD 71 [17].

Tableau III.3 : Résultats de la modélisation de la cinétique de diffusion intra particules

C_0 (mol/L)	$q_t = K_{id}t^{0,5} + C$		
	$K_{id} \frac{mg}{g} min^{0,5}$	C (mg/g)	R^2
10	0,998	52,81	0,902
20	4,71	81,31	0,956
30	9,82	101,35	0,999
40	13,36	128,55	0,995
50	15,32	158,14	0,988

Références

Références

Références

- [1] Nese Ertugay, Filiz Nuran Acar. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study, *Arabian Journal of Chemistry* (2013)
- [2] Salim Boumazaa, Farida Kaouaha, Djamilia Hamanea, Mohamed Trari b, Said Omeiri b, Zou Bida Ben dramas, Visible light assisted decolorization of azo dyes: Direct Red 16 and Direct Blue 71 in aqueous solution on the p-CuFeO₂/n-ZnO system, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 393 (2014).
- [3] ROUSSAC F., A. ROUSSAC, *Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes*, Edition Masson. (1994).
- [4] Maryam Khosravi Hafshejani, Chimezie Jason Ogugbue, Norhashimah Morad. Application of response surface methodology for optimization of decolorization and mineralization of triazo dye Direct Blue 71 by *Pseudomonas aeruginosa*, The Author(s) 2013. This article is published with open access at Springerlink.com.
- [5] Mai Foad Elshahawy, Ghada Adel Mahmoud, Amany Ismail Raafat, Amr El-Hag Ali1, El said Ahmed Solima. Fabrication of TiO₂ Reduced Graphene Oxide Based Nanocomposites for Effective Photocatalytic Decolorization of Dye Effluent. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01463-3>.
- [6] AZIRI S., MOURI N., BERKANE N., MEZIANE S. Élimination des ions Fe(II) en solution aqueuse par adsorption sur la poudre d'écorces d'eucalyptus. *Journal of Materials, Processes and Environment* May edition. Vol.4. No1. (2016)ISSN: 2335-1020
- [7] BOUHAMIDI Y.1, HACHI W2., YENNOUNE A. 2, NOURI L. 3, KAOUAH F.2 Removal and recovery of diethyl phthalate (DEP) onto activated carbon from Albizzia Julibrissin Pods: operating parameters effect and equilibriums modeling *Algerian Journal of Engineering Research AJER*, N°4, December 2018.
- [9]. Meriem Bendjelloul, Mehdi Kheira, Elhadj Elandaloussi. Application d'un polymère lignocellulosique porteur de groupements carboxylate pour l'élimination de polluants organiques en solution aqueuses. *International Journal of Natural Resources and Environment* Inter. J. Nat. Resour. Env. : Vol. 2, No. 2; pp. 37-50 (2020).
- [10]. YEDDOU MEZENNER N., BENZAADI Z., LAGHA H. BENSMAILI, ETUDE DE L'ADSORPTION D'UNE MIXTURE DE COMPOSES BIORECALCITRANTS EN

Références

MILIEU AQUEUX, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, N°11, Novembre 2012, pp. 7-16© 2012 Tous droits réservés.

[11]Reza Moradia, Adsorption of Azo Dye Direct Blue 71 from Aqueous Solution Using NiFe₂O₄/CP Nanoparticles: Kinetic and Isotherm Model, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2018, Vol. 92, No. 13, pp. 2781–2789. © Pleiades Publishing, Ltd., 2018.

[12]N. Oubagha, W. Lemlikchi, Y. Zidane, K. Bouhadjra, M.O. Mecherri, Elimination du colorant direct “Bleu Solophényle GL” en solution aqueuse par matériaux biodegradables, Algerian Journal of Environmental Science and Technology August edition. Vol.2. No2. (2016) ISSN: 2437-1114

[13]Sharf Ilahi Siddiqui, Saif Ali Chaudhry, A review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As³⁺ and As⁵⁺ from water under the effect of various parameters: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics. Process Safety and Environmental Protection 119 (2018) 138–163.

[14]Moussa ABBAS 1, Tounsia AKSIL2. Adsorption of Malachite Green (MG) onto Apricot Stone Activated Carbon (ASAC)-Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Journal of Materials, Processes and Environment May edition. Vol. 5. No 1. (2017)ISSN: 2335-1020

[15]Reyna G. Sánchez-Duarte, Jaime López-Cervantes, Dalia I. Sánchez-Machado, Ma. A. Correa-Murrieta, José A. Núñez-Gastélum, Jesús R. Rodríguez-Núñez. CHITOSAN-BASED ADSORBENTS GELS FOR THE REMOVAL OF TRIS-AZO DYE: ISOTHERMS AND KINETICS STUDIES, Environmental Engineering and Management Journal November 2016, Vol.15, No. 11, 2469-2478 <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ>

[16]Sushanta Debnath, Niladri. Ballav a Arjun Maity a, c Kriveshini Pillay a, Competitive Adsorption of Ternary Dye Mixture using Pine Cone Powder Modified with β -Cyclodextrin. Please cite this article as: Sushanta Debnath, Niladri. Ballav, Arjun Maity, Kriveshini Pillay, Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with β -cyclodextrin, Journal of Molecular Liquids (2016), doi:10.1016/j.molliq.2016.10.109

[17]Thi Sinh Và Muhammad Mohsin Hossain , Hyung Mo Jong and Kyunghoon Kim. Heavy metal removal applications using adsorptive membranes Vo et al Nano Convergence (2020) 7:35 <https://doi.org/10.1186/540580-020-00245-4>.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif du présent travail était de l'élimination du colorant bleu direct 71 de solutions aqueuses par adsorption sur du charbon actif commercial.

L'application du charbon actif de manière optimale à l'élimination d'un colorant BD 71 en solution aqueuse, selon le mode « Batch » a permis de tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que le temps d'équilibre est atteint en 70 min.
- Le pourcentage maximum d'élimination du BD 71 est observé à pH 5 ($R\% = 90,15\%$) et il diminué significativement lorsque le pH atteint la valeur 11 (basique).
- En outre, augmenter la concentration initiale du colorant (passant de 10 à 50 mg.L^{-1}) induit une réduction du taux d'élimination (90,15 % à 74,35 % respectivement). Cette diminution résulte d'une force motrice accrue et de l'approche de la saturation des sites actifs.

Le modèle linéaire de Freundlich pour le BD71 est le plus faisable pour décrire les données expérimentales de l'isotherme avec $R^2 = 0,99$, $K_f = 149,65 \text{ mg/g}$ et $1/n = 0,272$.

Les résultats de la cinétique d'adsorption du BD71 sur le charbon actif sont présentes d'une manière satisfaisantes par le modèle du pseudo-second ordre linéaire avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0,99$.

Résume

Les rejets d'eaux usées industrielles contiennent des quantités importantes et des composés chimiques variés, et nous citons ici spécifiquement les colorants de la famille des azoïques, connus pour leur toxicité et la longue durée de leur décomposition dans l'eau. C'est ce qui nous a amené à proposer une étude sur l'adsorption du charbon actif sur le colorant BD71 à un temps de contact de 90 minutes et un. pH = 5 est favorable à l'adsorption, et la concentration est de 10 mg/L. Les modèles cinétiques ont montré que l'adsorption suit le pseudo-second ordre, et le modèle de diffusion intra particulaire est bien adapté pour simuler la cinétique d'adsorption du colorant sur le charbon actif. Nous avons également déterminé le taux d'adsorption isotherme, qui est bien décrit par le modèle de Freundlich.

Mots clés : eaux usées industrielles, polluants, adsorption, élimination, adsorbants. Charbon actif, colorant.

Abstract

Industrial wastewater discharges contain large quantities and a variety of chemical compounds, and we specifically mention here dyes from the azo family, which are known for their toxicity and the long duration of their decomposition in water. This is what made us propose a study on the adsorption of activated carbon on BD71 dye at a contact time of 90 minutes and a pH level. pH=5 is favorable for adsorption, and the concentration is 10 mg/L. The kinetic models showed that the adsorption follows the pseudo-second order, and the intraparticle diffusion model is well suited for simulating the kinetics of adsorption of the dye on activated carbon. We also determined the isothermal rate of adsorption, which is well described by the Freundlich model

Key words: industrial wastewater, pollutants, adsorption, elimination, natural adsorbents. Activated carbon, dyes.

ملخص

تحتوي تصريفات مياه الصرف الصناعي علي كميات كبيرة و متنوعة من المركبات الكيميائية ،ونخص بذكر هنا أصباغ من عائلة الأزور ،التي تعرف بسميتها وطول مدة تحللها في الماء ،وهذا ما جعلنا نقترح دراسة حول امتزاز الكربون المنشط علي صبغ ، لالزرق المباشر 71 في وقت تلامس 90 دقيقة و درجة حموض(5) مواتية لامتزاز وتركيز 10مج/لتر وبينت النماذج الحركية أن الامتزاز يتبع الدرجة الثانية الزائفة ونموذج انتشار داخل الجسيمات مناسب تماما لمحاكاة حركية الامتزاز من الصبغة علي الكربون المنشط ،كما حددنا متساوي الحرارة للامتصاص وهو موصوف جيدا بواسطة نموذج فراند يش

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصناعى ، الملوثات ، الامتصاص ، الإزالة ، الممتازات ، الكربون المنشط