

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Djilali Bounaama - KHEMIS MILIANA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Technologie

Mémoire du Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de

Master

En

Sciences et Génies des Procédés

Option :

Génie des Procédés de l'Environnement

Thème :

**Etude de l'élimination de colorant issu de l'industrie
de textile par procédé d'adsorption en milieux
aqueux : Application au traitement des rejets réels**

Réalisé par :
Mlle Fella BENAICHOUBA

Encadré par :
Mr N. BOUDECHICHE

Soutenue publiquement le : 09/07/2019, devant le jury composé de :

Mr D. ADDAD

M.A.A.

président

Mme L. HADJ KHELIFA

M.A.A.

Examinatrice

Année Universitaire 2018/2019

Remerciements



*Je tiens tout d'abord à remercier le bon **Dieu** qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

Je tiens à exprimer mes très grande gratitude et profonds respects à Mr Noreddine BOUDECHICHE mon encadreur pour avoir accepté de diriger mon travail, pour son entière disponibilité et ses conseils et orientations qui ont été fructueux aussi je le remercie pour l'aide précieuse qu'il m'apporté tout au long de ce travail.

Je remercie également, les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger ce mémoire.

Je tenue à remercier les membres du laboratoire de génie des procédés, du laboratoire des méthodes d'analyses et des laboratoires de la faculté de SNV (chimie 3 et chimie2) pour le climat de sympathie et l'aide qu'ils nous apporté.

Je remercier tous les responsables de l'industrie de textile de l'unité «SOFACT» à Tissemsilt pour me donner des colorants textiles et de l'unité textile de Boufarik (Blida) pour le rejet.

Afin de n'oublier personne, mes vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidée à la réalisation de ce modeste mémoire.



Dédicace



Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance... Aussi, c'est tout simplement que :

Je remercie dieu tout puissant de m'avoir donné la force de résister et d'arriver au terme de ce travail.

Je dédie ce modeste travail : A mes très chers parents : qu'étaient toujours là pour moi et Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance. A mes sœurs Moufida, Rim, Ikram, Meriem, Imane et sa prunelle de ces yeux Anaïs avec les quelles j'ai partagé de bons moments. A mes frère Mohamed, Hamza et ma tante Rabia.

A mes amis Meriem, Aboubakr, Abdellah, Asma et à toutes les personnes qui ont participé à l'élaboration de ce travail à tous ceux que j'ai oublié de citer. A tout la promotion de Génie des procédé de l'environnement 2018 /2019. Enfin Je vous souhaite à tous une vie pleine de bonheur et de Succès et que Dieu, le tout puissant, vous protège et vous garde.

Benaichouba Fella



الملخص

الهدف من هذه المذكرة هو إجراء دراسة لامتماز صبغة النسيج (Rouge Maxilon) بواسطة كربون نشط يعتمد على نوى العناب المنشط بالعنصر الكيمياءى H_3PO_4 . وقد أجريت سلسلة من التجارب مختلفة العوامل لمعرفة آثار قدرة الامتماز و مردودية الإزالة بواسطة مجموعة من الخصائص والممثلة في: وقت الامتماص و الرقم الهيدروجيني والتركيز الاولي لصبغة و كذلك درجة الحرارة. تم تكليف النتائج من الامتماز الحراري والحركي والنماذج الديناميكية الحرارية. كان نموذج Langmuir ممثلاً جيداً في درجة حرارة الامتماز وتم وصف القوى الحركية بشكل جيد من خلال نموذج الدرجة الثانية الزائف. بالإضافة إلى ذلك ، تشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن التفاعل تلقائي.

الكلمات المفتاحية: الامتماز، الصبغة (Rouge Maxilon)، الكربون النشط (نوى العناب)، الامتماز الحراري، الامتماز الحركي، الديناميكية الحرارية.

Résumé

L'objectif de cette mémoire était de réaliser une étude de phénomène d'adsorption du colorant textile cationique (Rouge Maxilon) sur un nouveau charbon actif à base des noyaux de ziziphus jujuba activé par H_3PO_4 . Une série d'expérience des différents paramètres ont été menées pour voir leurs effets sur le rendement d'élimination telle que le temps de contact, le pH initial de la solution, la dose du charbon actif, la concentration initiale en colorant et la température.

Les résultats ont été adaptés des modèles isothermes, cinétiques d'adsorption et thermodynamiques. Le modèle de Langmuir était bien représentée l'isotherme d'adsorption et la cinétique est bien décrite par le modèle pseudo deuxième ordre. De plus, l'étude thermodynamique indique que la réaction est spontanée.

Mots-clés : adsorption, colorant (rouge maxilon); charbon actif (ziziphus jujuba); isotherme ; thermodynamique, cinétique.

Abstract

The aim of this work is to study the adsorption of cationic dye (red maxilon) on activated carbon from the nucleus of the Ziziphus jujuba activated by H_3PO_4 . A series of experiments were conducted to study the effect of different factors: contact time; pH, activated carbon dose, lipid concentration and temperature.

The results of the equatorial models of kinetic adsorption and thermodynamics were adapted according to the Langmuir model were represented isotherm adsorption, and kinetics well described by the pseudo-class model. Moreover, thermodynamic study indicates that the reaction is automatic.

Keywords: adsorption, dye (red maxilon); activated carbon (Ziziphus jujuba); isotherm, Kinetic, thermodynamics.

Remerciements
Dédicaces
Résumé

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Nomenclatures

Introduction Générale..... 01

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction..... 03

I.2. Généralité..... 03

I.3. Définition d'un colorant..... 03

I.4. Différents types des colorants..... 04

I.4.1. Colorants utilisés dans le textile..... 04

I.4.1.1. Les colorants à mordant..... 04

I.4.1.2. Les colorants acides..... 04

I.4.1.3. Les colorants directs (ou substantifs)..... 05

I.4.1.4. Les colorants cationiques (ou basiques)..... 05

I.4.1.5. Les colorants azoïques insolubles..... 06

I.4.1.6. Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau..... 06

I.5. Classification des colorants..... 07

I.5.1. Les colorants solubles dans l'eau..... 07

I.5.2. Les colorants insolubles dans l'eau..... 10

I.6. L'utilisation des colorant..... 12

I.7. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile..... 12

I.8. Méthodes d'élimination des colorants..... 13

I.8.1. Méthode physico-chimique..... 13

I.8.1. Coagulation – floculation..... 13

I.8.2. Méthodes chimiques..... 14

I.8.3. Méthodes physiques..... 14

I.8.3.1. Filtration sur membrane..... 14

I.8.3.2. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux..... 15

I.9. Conclusion..... 15

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction..... 16

II.2. Définition de l'adsorption..... 17

II.3. Les types d'adsorption..... 17

II.3.1. Physisorption..... 17

II.3.2. Chimisorption..... 17

II.4. Comparaison entre les deux types d'adsorption..... 18

II.5. Le mécanisme d'adsorption..... 18

II.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption.....	19
II.6.1. Surface spécifique.....	19
II.6.2. Porosité.....	19
II.6.3. Nature de l'adsorbat.....	20
II.6.4. Polarité.....	20
II.6.5. pH.....	20
II.6.6. Température.....	20
II.7. Nature du mode d'adsorption.....	20
II.8. Application industrielle et l'utilisation de l'adsorption Liquide/Solide.....	20
I.9. Isothermes d'adsorption.....	21
II.10. Classification des isothermes.....	21
II.10.1. Isotherme de type C.....	22
II.10.2. Isotherme de type L.....	22
II.10.3. Isotherme de type H.....	22
II.10.4. Isotherme de type S.....	22
II.11. Modélisation de l'équilibre d'adsorption.....	23
II.11.1. Capacité d'adsorption.....	23
II.11.2. Isotherme de Langmuir.....	24
II.11.3. Isotherme de Freundlich.....	24
II.11.4. Isotherme de Temkin.....	25
II.11.4. Isotherme de Dubinin – Radushkevich.....	25
II.12. Cinétique d'adsorption.....	26
II.12.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren).....	26
II.12.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre.....	26
II.12.3. Modèle de la diffusion intra particule.....	27
II.13. La thermodynamique d'adsorption.....	27
II.14. Utilisations de l'adsorption.....	28
II.15. Les principaux adsorbants industriels.....	28
II.16. Conclusion.....	28
Chapitre III : Charbon actif	
III.1. Introduction.....	29
III.2. Définition de charbon actif.....	29
III.2. 2. Elaboration de charbon actif	29
III.2.2.1. Matières premières.....	29
III. 3. Les propriétés des adsorbants	30
III. 3. 1. Structure poreuse	30
III. 3. 2. La surface spécifique.....	31
III. 4. Le charbon actif comme adsorbant.....	31
III.5. Fabrication de charbon actif.....	32
III.5.1. L'activation.....	32
III.5.2. La carbonisation.....	32
III.6. Structure du charbon actif.....	33
III.7. Propriétés physiques.....	34

III.8. Travaux antérieurs sur l'élimination des colorants.....	34
III.9. Conclusion.....	35
Chapitre IV : Matériels et Méthodes- Préparation et Caractérisation du charbon actif	
IV. 1. Introduction.....	36
IV.2. Choix de l'adsorbant.....	36
IV.3. Méthodologie de la préparation et de la caractérisation de charbon actif à partir des noyaux de Ziziphus jujuba.....	36
IV.3.1. Préparation des noyaux de Ziziphus jujuba.....	36
IV.3.2. Préparation des charbons actifs.....	37
IV.4. Caractérisation du charbon actif.....	38
IV.4.1. Caractérisation physico-chimique.....	38
IV.4.1.1. Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc}).....	38
IV.4.1.2. Humidité.....	39
IV.4.1.3. La masse volumique apparente.....	39
IV.5. MEB/EDX.....	39
IV.6. BET.....	39
IV.7. L'adsorbats utilisé (Colorant).....	39
IV.8.3. Mesure de pH.....	40
IV.9. Conclusion.....	40
Chapitre V : Résultats et discussion	
V. 1. Introduction.....	41
V.2. Caractérisation du charbon actif.....	41
V.2.1. Caractérisation physico-chimique.....	41
V.2.1.1. Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc}).....	41
V.2.1.2. Humidité.....	42
V.2.1.3. La masse volumique apparente.....	42
V.3. MEB/EDX.....	42
V.4. BET.....	43
V.5. Techniques d'analyses.....	44
V.5.1. Spectre d'absorption en UV-visible de colorant (RM 46).....	44
V.5.2. La courbe d'étalonnage.....	44
V.2. Etude paramétrique.....	45
V.2.1. Effet du temps de contact.....	45
V.2.2. Influence du pH.....	46
V.2.3. Influence de la dose du charbon actif.....	46
V.2.4. Influence de la concentration initiale de colorant.....	48
V.2. 5.Effet de la température.....	50
V.3. Isothermes d'adsorption.....	51
V.3.1. Modélisation avec les isothermes d'adsorption.....	51
V.3.1.1. Application des modèles aux données expérimentales.....	51
V.3.1.1.1. Modèle de Langmuir.....	51
V.3.1.1.2. Modèle de Freundlich.....	51
V.3.1.1.3. Modèle de Temkin.....	52
V.3.1.1.4. Modèle de Dubinin-Radushkevich.....	52

V.3.1.2. Résultats de la modélisation.....	53
V.4 Validation des modèles cinétiques.....	55
V.4.1.Modèle de pseudo premier ordre.....	55
V.4.2.Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre.....	56
V.4.3.Modèle de la diffusion intra-particule.....	56
V.5. Etude Thermodynamique.....	58
V.6. Application sur le rejet réel.....	60
V.7. Conclusion.....	60
Conclusion Générale.....	62
Références bibliographiques	
Annexes	

Chapitre I

Figure I.1 :	Exemple des structures des colorants.....	03
Figure I.2 :	Colorant C.I. mordant bleue 9.....	04
Figure I.3 :	Colorant C.I. Rouge Acide 27.....	05
Figure I.4 :	Colorant CI direct Bleue 1.....	05
Figure I.5 :	Colorant CI Vert Basique 4.....	06
Figure I.6 :	Colorant CI Disperse jaune 3.....	06
Figure I.7 :	Pigment synthétique.....	06
Figure I.8 :	Formule développée du Rouge Congo.....	07
Figure I.9 :	Formule développée du rouge janus et l'orangé II.....	08
Figure I.10 :	exemple de colorant à mordant : alizarine.....	08
Figure I.11 :	exemple de colorant à mordant : alizarine (un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.....	09
Figure I.12 :	Colorant CI Vert Basique 4.....	09
Figure I.13 :	Formule développée Le gris Irgalane BL.....	10
Figure I.14 :	Formule développée l'Indigo.....	11
Figure I.15 :	Formule développée 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.....	11
Figure I.16 :	Dangers des rejets textiles.....	13

Chapitre II

Figure II.1 :	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	16
Figure II.2 :	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface.....	19
Figure II.3 :	Les différents types d'isothermes d'adsorption.....	22

Chapitre III

Figure III.1 : Représentation schématique des différents types de pores..... 30

Figure III.2 : Structure cristalline : (a)- graphite ; (b)- charbon actif..... 33

Chapitre IV

Figure IV.1 : Présentation de l'arbre et noyaux de Ziziphus jujuba..... 36

Figure IV.2 : Dispositif d'activation chimique..... 37

Figure IV.3 : Four à moufle utilisé dans l'activation du charbon actif..... 37

Figure IV.4 : Diagramme représente les étapes de préparation de charbon actif..... 38

Chapitre V

Figure IV.5 : Détermination du pH au point zéro charge..... 41

Figure IV.6 : cliché de microscopie électronique à balayage montrant la Morphologie du CA..... 42

Figure IV.7 : Isothermes à l'azote à 77 K du charbon utilisé..... 43

Figure IV.8 : Spectre d'adsorption de Rouge Maxilon..... 44

Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage de colorant utilisé : Rouge Maxilon..... 44

Figure V.1 : Etude du temps de contact de colorant RM ($C_0=100$ mg/L, pH= 5,02, la dose du CA=0,5 g/L et $T=20\pm 2$ C°)..... 45

Figure V.2 : Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RM ($C_0=100$ mg/L, la dose du CA=0,2 g/L, temps= 240 min et $T=20\pm$ C°)..... 46

Figure V.3 : Le rendement d'élimination des différents doses de charbon actif ($C_0=100$ mg/L, les doses de charbon actif= 0,1 ; 0,2; 0,3; 0,4 g/L), pH= 5,16, t= 240min et $T=20\pm$ C°)..... 47

Figure V.4 : L'influence de la dose du charbon actif sur le rendement d'élimination du RM ($C_0=100$ mg/L, pH= 5,16, temps= 240min et $T=20\pm$ C°)..... 47

Figure V.5 : Le rendement d'élimination des différents concentrations initiale (les concentrations initiale=50, 70, 100, 120, 150, 170et 200mg/L, la dose du CA=0,3g/L, pH= 5,20, temps= 240min et $T=20\pm$ C°)... 48

Figure V.6 :	L'influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (la dose du CA=0,3g/L, pH= 5,20, temps= 240min et T=20±2 C°).....	49
Figure V.7 :	L'effet de la concentration initiale sur le rendement de DCO.....	50
Figure V.8 :	L'influence du Température sur le rendement d'élimination (C ₀ =50 mg/L, la dose du CA=0,2 g/L, temps= 240 min et T=20, 30, 40, 50 C°).....	50
Figure V.9 :	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).....	51
Figure V.10 :	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2).....	52
Figure V.11 :	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).....	52
Figure V.12 :	Isotherme d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).....	53
Figure V.13 :	Isotherme d'adsorption du Rouge Maxilon sur le charbon actif....	53
Figure V.14 :	Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif: a) Effet de la concentration initiale, b) effet de la dose du charbon.....	56
Figure V.15 :	Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif: a) Concentration initiale, b) La dose du charbon actif.....	56
Figure V.16 :	Modèles cinétiques «diffusion intra-particule» appliquées à l'adsorption de colorant sur le charbon actif: a) Concentration initiale, b) La dose du charbon.....	57
Figure V.17 :	Représentation de ln (pK _d) en fonction de la température (1/T).....	59

Chapitre II

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique... 18

Tableau II.2 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption..... 24

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Caractéristique chimique de colorant employé..... 40

Chapitre V

Tableau V.1 : La composition chimique du charbon actif (analyse élémentaire). 43

Tableau V.2 : Caractéristiques texturales du charbon actif..... 43

Tableau V.3 : Les résultats des analyses physicochimiques avant et après..... 49

Tableau V.4 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de colorant RM sur le charbon actif..... 54

Tableau V.5 : Constante adimensionnel (R_L) pour les différentes concentrations. Initiales..... 54

Tableau V.6 : Résultats comparatives 55

Tableau V.7 : Résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de colorant RM..... 57

Tableau V.8: Constantes de diffusion intra-particulaire..... 57

Tableau V.9: Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RM par charbon actif..... 59

Tableau V.10: Les résultats comparatifs avec les résultats de notre étude..... 59

Tableau V.11: Les résultats des analyses physicochimiques avant et après le traitement..... 60

Lettres latines

A_T et b_T ,	: Constantes d'isotherme de Temkin
CA	: Charbon actif
C_0	: Concentration initiale du colorant (mg/L)
C_e	: Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide en (mg/L)
H	: Taux d'humidité
k_{int}	: Constante de la diffusion intraparticule (mg/g.min ^{1/2})
K_L	: Constante de Langmuir (L/mg)
K_F	: Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption en (mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ .L ⁿ /g)
k_1	: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre en (mn ⁻¹)
k_2	: Constante de vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (mg/g.min)
ε	: Potentiel de Polyanyi (J/mol)
T	: Température absolue en (°C)
n_F	: Paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant
pH _{PZC}	: pH au point zéro charge
q_e	: Capacité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
$q_{e \text{ exp}}$: Les valeurs des quantités adsorbées expérimentales (mg/g)
$q_{e \text{ théo}}$: Les valeurs des quantités adsorbées théorique (mg/g)
q_{max}	: Capacité d'adsorption maximale (mg /g)
q_s	: Constante de Dibinin-Radushkevich (mg/g)
q_t	: Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
E	: Energie d'adsorption
R	: Constante des gaz parfaits : 8,314 J/mol.K
R_e	: Rendement d'élimination à l'équilibre (%)
R_t	: Rendement d'élimination à l'instant t (%)
R^2	: Coefficient de régression
t	: Le temps (min)
V	: Volume de la solution (L)

Lettres grecques

ρ_{app}	: Masse volumique apparente (g/cm ³)
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale (nm)
ρ_{eau}	: Masse volumique de l'eau (Kg/m ³)

Abréviation

Abs	: Absorbance
RM	: Rouge Maxilon
DCO	: Demande chimique en oxygène (mg/L)
T	: Température absolue (K)
ΔH	: Variation de l'enthalpie (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
ΔG	: Variation d'énergie (J.mol ⁻¹).
ΔS	: Variation de l'entropie (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
BET	: Braunauer. Emmett et Teller
MEB	: microscope électronique à balayage



Introduction Générale

Notre planète contient une grande proportion d'eau. Elle joue un rôle fondamental pour le développement économique de la civilisation humaine vu son utilisation dans de nombreux secteurs notamment l'industrie et l'agriculture. Mais malheureusement, cette ressource vitale est très facile à polluer attendu que la dégradation de ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques ; car elle est connue par sa grande fragilité. D'où la nécessité d'amélioration des moyens efficaces pour sa protection contre la pollution.

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets de substances toxiques, constituent un problème de plus en plus préoccupant. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont des gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2].

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité [3]. Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore.

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [4].

De nombreux scientifiques des différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement. A cet effet, on recourt souvent à l'adsorption sur charbon actif, notamment pour l'élimination des produits toxiques.

Parmi les procédés de traitement adaptés aux rejets de l'industrie textiles, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. Les charbons actifs sont connus comme étant les adsorbants les plus largement utilisés en raison de leur importante surface spécifique et de leur volume poreux élevé.

L'objectif de notre étude est de montrer l'intérêt de charbon actif qui est préparé à partir de noyaux *Ziziphus jujuba*; pour obtenir un produit applicable dans les traitements des eaux usées et pour le mécanisme du phénomène d'adsorption.

Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en cinq chapitres :

Pour la partie théorique est constituée de trois chapitres : Le premier chapitre, a été consacré une étude sur les colorants d'une manière générale qui rassemble des données essentielles et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption. Dans le deuxième chapitre, certaines généralités sur l'adsorption, ses types, son mécanisme et les différents modèles décrivant ses équilibres. Dans le troisième chapitre certaines généralités sur les adsorbants ont été définies, leurs types, leurs procédés de fabrication et leurs propriétés.

La deuxième partie a été consacrée à la partie pratique, qui est articulée essentiellement autour de deux chapitres : le quatrième chapitre, présente la description du matériel et des méthodes expérimentales pour la réalisation pratique de cette étude. Tous les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ont été regroupés et interprétés avec détails dans le cinquième chapitre.

En termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats de cette étude ainsi que certaines perspectives à envisager pour compléter ce travail.



Chapitre I:
Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [5]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [6]. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [7].

I.2. Généralités

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [6]. Exemples de structures de colorants :

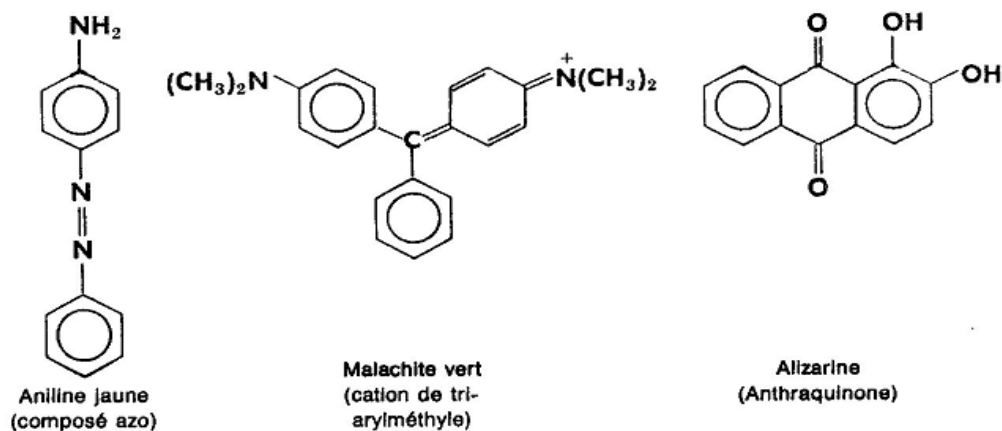


Figure I.1 : Exemple des structures des colorants.

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [7].

I.3. Définition d'un colorant

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations

lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont lenitro ($-\text{NO}_2$), diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome». Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant .Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [8].

I.4. Différents types des colorants

I.4.1. Colorants utilisés dans le textile

I.4.1.1. Les colorants à mordant : sont solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaires d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Il a été constaté que le Cr est le métal le plus utilisé et que pour ces raisons on les appelle « colorants chroma tables ». Ils forment aussi des complexes avec les ions métalliques par exemple par l'intermédiaire de groupe hydroxyles voisins [9].

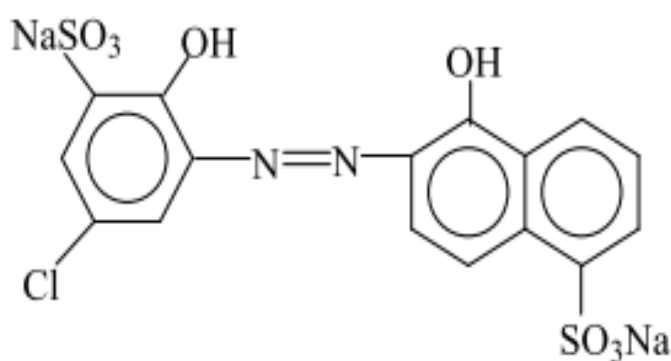


Figure I.2 : Colorant C.I. mordant bleue 9.

I.4.1.2. Les colorants acides : permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau . Cette classe de colorants est importante pour les nuances. La figure (I.2) (illustre un exemple de ce colorant [9].

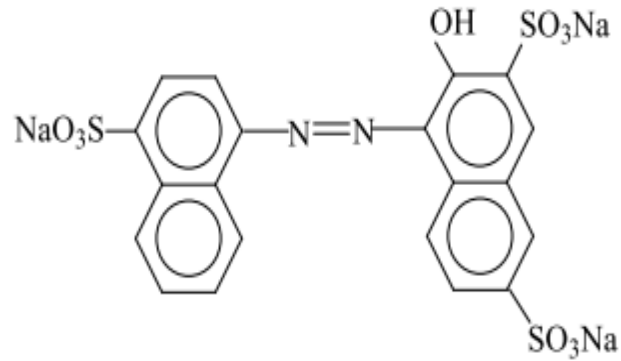


Figure I.3 : Colorant C.I. Rouge Acide 27.

I.4.1.3. Les colorants directs (ou substantifs) : qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé [5].

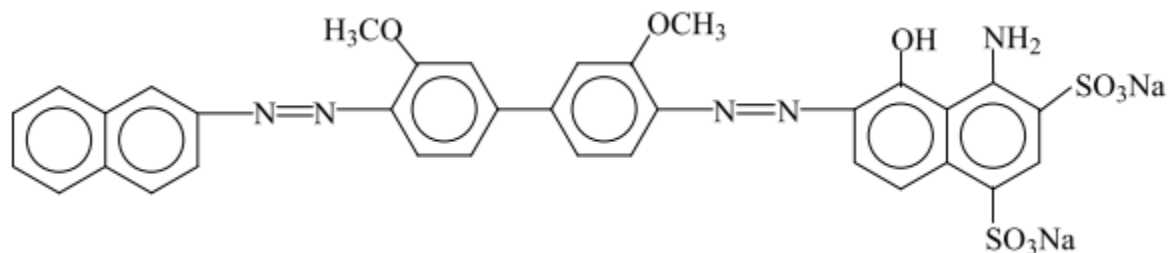


Figure I.4 : Colorant CI direct Bleue 1.

I.4.1.4. Les colorants cationiques (ou basiques) : qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [9]. Un modèle de structure est représenté dans la figure (I.5).

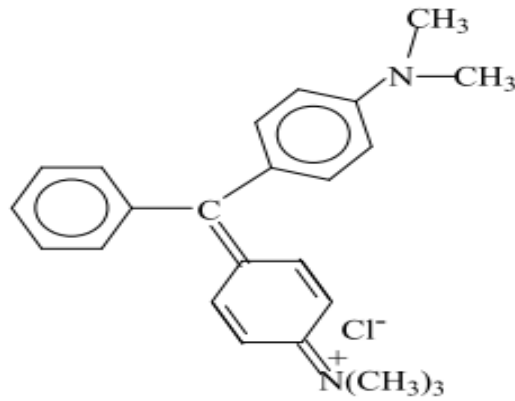


Figure I.5 : Colorant CI Vert Basique 4.

I.4.1.5. Les colorants azoïques insolubles : qui sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes [9].

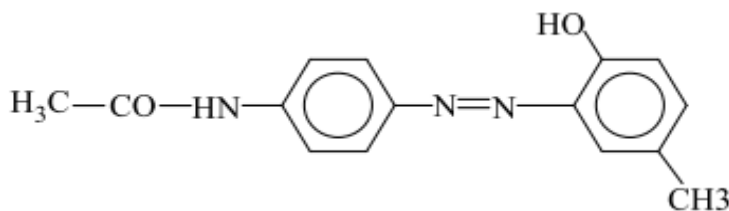


Figure I.6 : Colorant CI Disperse jaune 3.

I.4.1.6. Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau : très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques [9].

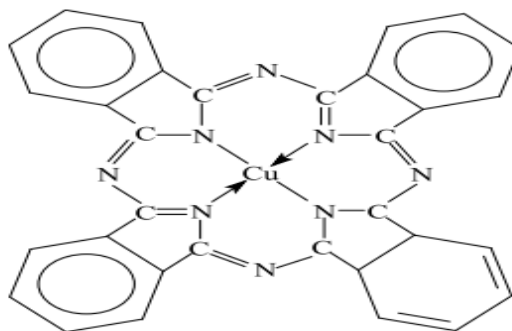


Figure I.7 : Pigment synthétique.

I.5. Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leurs origines [10]:

- Origine naturelle :
 - a) Végétale : indigo, garance, roucon, safran, orseille, cachou, curcuma, naprum, pastel, noix de galle, gaude,...
 - b) Animale : cochenille, kernès, pourpre,...
 - c) Minérale : oxyde de fer, bleu de prusse, graphite,
- Origine synthétique :

La classification chimique des colorants se base sur la structure de leurs molécules et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent [11]. Le composé coloré doit en outre pouvoir se fixer sur la fibre et, une fois fixé, y rester en résistant au lavage [12]. Se sont alors les propriétés tinctoriales des différents textiles qui conduisent à choisir telle ou telle classe de colorants. Ainsi, on distingue deux types de colorants :

I.5.1. Les colorants solubles dans l'eau : Dans cette classe de colorants, on a plusieurs sous classes :

a) Les colorants acides : Comme leur nom l'indique, se sont des « acides », la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides (SO_3H^- et COOH) [7]. Leur nature acide explique leur affinité pour les fonctions basiques des fibres, comme les polyamides [10]. Comme élément représentatif de cette famille de colorants, on peut citer le rouge congo [11].

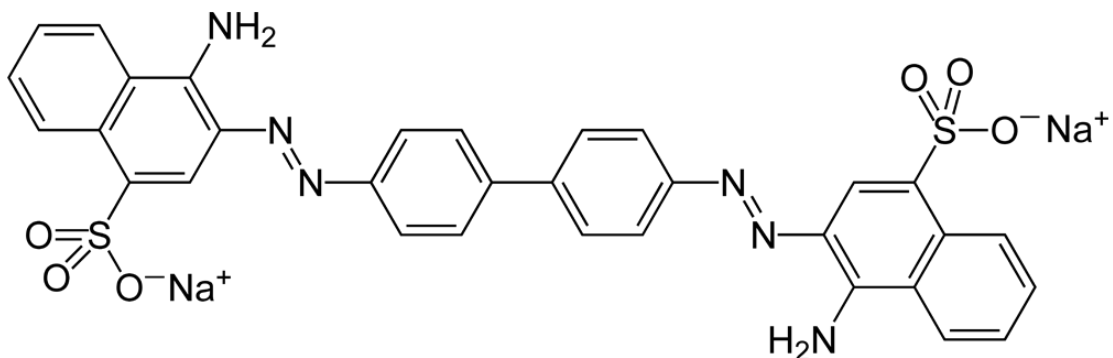


Figure I.8 : Formule développée du Rouge Congo.

b) Les colorants directs ou substantifs : Ce sont des colorants acides comme ceux du groupe précédent, contrairement à ces derniers, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [10]. Malheureusement, ces

colorants ne sont pas toujours très solidement fixés sur le coton, pour résoudre ce problème, un traitement de solidification est nécessaire [11]. Comme exemples, on peut citer le rouge janus [12] et l'orangé II [12] dont les structures sont les suivantes :

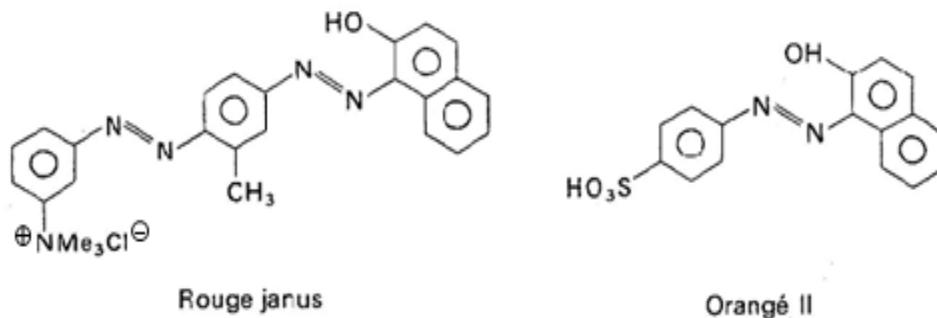


Figure I.9 : Formule développée du rouge janus et l'orangé II.

c) Les colorants mordants : On aide souvent la fixation du colorant en le complétant avec un cation comme Al^{3+} , Cr^{3+} , qui sert de liant avec la fibre. Les hydroxydes métalliques correspondant sont appelés mordants, d'où le nom de colorants mordants. Pour que la complexation se fasse efficacement, on cherche à former des chélates. A titre d'exemple, on peut citer le cas de l'alizarine [12] dont la structure est la suivante :

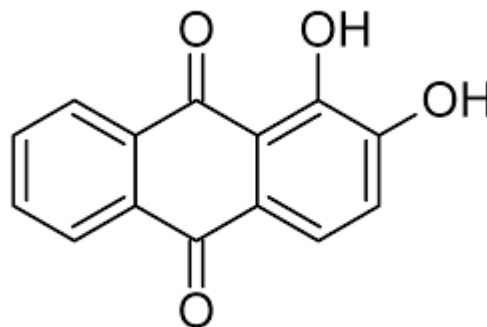


Figure I.10 : exemple de colorant à mordant : alizarine.

Les colorants « au chrome » constituent une famille particulière des colorants mordants, ce type de colorants présente la propriété particulière de se combiner avec le chrome pour former des laques insolubles. Du fait que certaines fibres : laine, soie, ont la propriété de retenir énergétiquement le chrome, on obtient par ce moyen des teintures très solides. La fixation initiale de chrome se nomme « mordantage » [10].

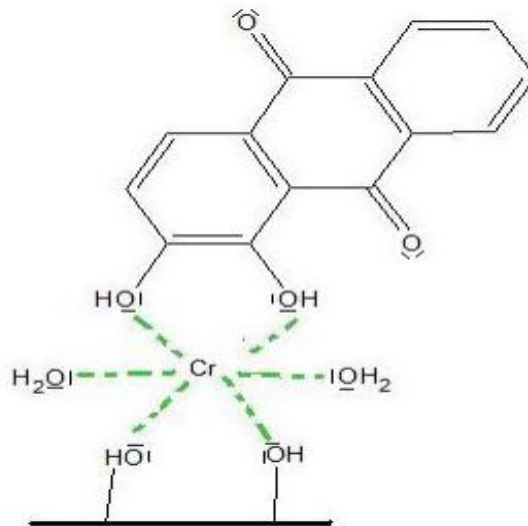


Figure I.11 : exemple de colorant à mordant : alizarine (un ion chromate (CrO_4^-) sert de mordant pour accrocher une molécule d'alizarine.

d) Les colorants basiques : Leur appellation découle de leur nature chimique : ce sont des bases. Les groupements basiques peuvent s'unir aux fonctions acides des fibres animales. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques. Bien que ces colorants n'aient pas d'affinité naturelle pour les fibres cellulosiques, après mordantage de ces dernières avec des « tannins », on peut obtenir une teinture assez solide [10]. Comme exemple de colorants basiques fournissant des teintes très brillantes, on peut citer le Bleu Capri [7] dont la structure est la suivante :

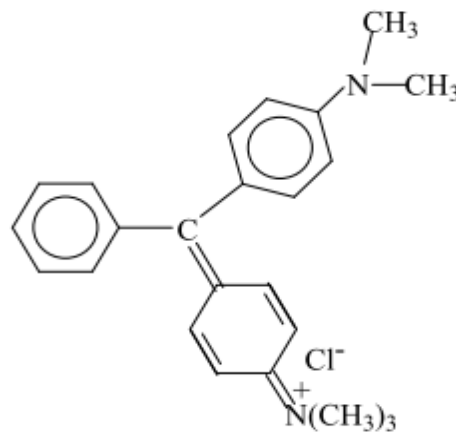


Figure I.12 : Colorant CI Vert Basique 4.

e) Les colorants métallifères : Dans ce cas, l'élément métallique est inclus dans la molécule de colorant, qui est par lui-même un complexe. Par rapport aux colorants pour mordants, la teinture se trouve donc simplifiée puisque l'une des phases de l'opération a été réalisée au cours de la fabrication du colorant [11]. Les nuances obtenues sont très solides à la lumière et

à l'eau [13]. Comme exemple, on peut citer le gris Irgalane BL [11] dont la structure est la suivante :

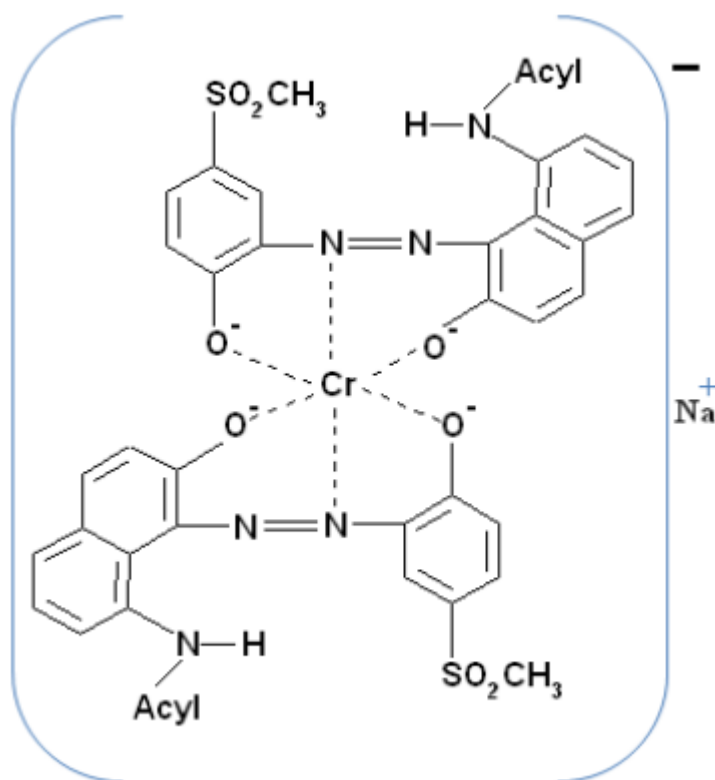


Figure I.13 : Formule développée Le gris Irgalane BL.

I.5.2. Les colorants insolubles dans l'eau :

Dans le but d'effectuer la teinture sur les fibres d'acétates de cellulose, il a donc fallu essayer des colorants solubles dans des milieux autres que l'eau, car la molécule d'acétate est assez hydrophobe [11].

a) Les colorants de cuve : Ce sont les colorants les plus anciennement connus, leur emploi se base sur une technique particulière de teinture. Dans un premier temps, la matière colorante est ramenée à l'état de produit incolore (leuco-dérivé), par réduction. Cette opération se réalise en milieu alcalin dans une cuve, ce qui explique la désignation de ces colorants. Le dérivé incolore caractérisé par sa solubilité en réducteur, présente une grande affinité pour les fibres textiles. Lorsque celles-ci sont imprégnées, elles sont abandonnées à l'air, et l'euco-dérivé se ré-oxyde lentement. Le colorant est donc régénéré, mais entre temps il est emprisonné au sein de la fibre et il devient insoluble. Les teintures obtenues sont très solides. L'indigo est un colorant de cuve le plus connu depuis longtemps [11,13], et dont la structure est la suivante :

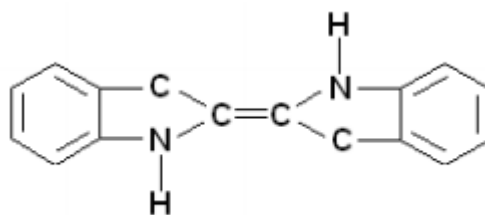


Figure I.14 : Formule développée l'Indigo.

b) Les colorants azoïques insolubles : Appelés aussi les colorants développables ou colorants naphтол-base, ils sont faits par une réaction chimique entre un constituant déjà fixé sur la fibre et un constituant dissous dans une solution [11,12]. Primitivement, le processus de formation se décompose en deux parties [10] :

- Imprégnation de la fibre par un phénol ou une amine suivie d'un bain dans un composé diazoïque aromatique « le diazo ».
- Par une réaction nommée copulation, le phénol et le diazo ou l'amine et le diazo se lient entre eux pour former un colorant insoluble, le colorant azoïque.

c) Les colorants formés par oxydation : Certains corps tels que l'aniline, peuvent être absorbés directement ou après mordantage des fibres végétales ou animales, et donner après oxydation (traitement à l'eau oxygénée par exemple) des produits qu'ioniques colorés. Le plus connu est le « noir d'aniline » [10].

d) Les colorants plat solubles : Appelés encore colorants dispersés, ils sont utilisés pour teindre les fibres hydrophobes, c'est-à-dire n'ayant aucune affinité pour l'eau (acétate et tri acétate, polyamides, chlorofibres) [10-11]. A titre d'exemple, on peut citer le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone dont la structure est la suivante :

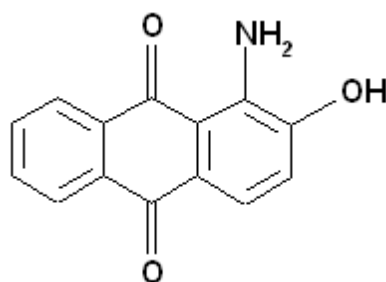


Figure I.15 : Formule développée 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone.

e) Les colorants réactifs : C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de la découverte de produits intermédiaires obtenus au cours de la synthèse de certains colorants, susceptibles de former des combinaisons stables avec la cellulose et pouvant être utilisés comme matières colorantes. C'est le fait de réagir avec la matière constituée de la fibre qui les a fait nommer « colorants réactifs » [10].

I.6.L'utilisation des colorants

Pour voir l'importance de matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés dans les différents domaines d'application comme :

Textiles 60%, Papiers 10%, Matières plastiques et élastomères 10%, Cuire et fourrures 3%.

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie [14].

I.7. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés. Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement.

➤ **Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [15, 16].

➤ **Couleur, turbidité et odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [17].

➤ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

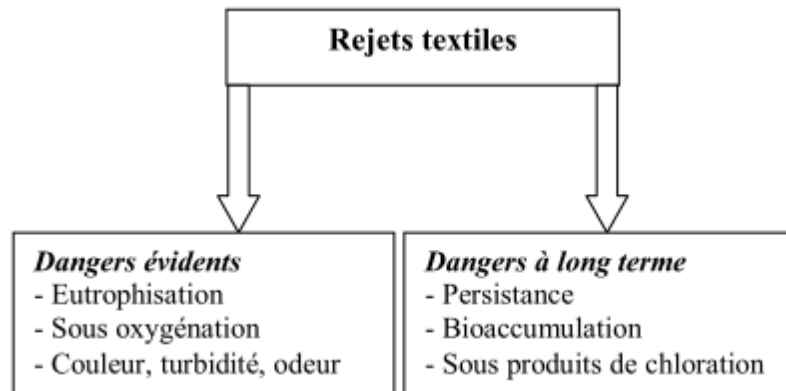


Figure I.16 : Dangers des rejets textiles.

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides [18]).

➤ **Sous-produits de chloration (SPD)**

Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [18].

I.8.Méthodes d'élimination des colorants

I.8.1. Méthode physico-chimique

I.8.1.1. Coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [19,20]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.8.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [21]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [20]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [21] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [24].

I.8.3 Méthodes physiques

I.8.3.1. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [24-25]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [26], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [25] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

I.8.3.2. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [23].

I.9. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rapporté une étude bibliographique sur les colorants de façon général, qui rassemble des données essentielles et les techniques utilisées pour traités ; sachant que le procédé d'adsorption est le traitement plus utilisé pour l'élimination des colorants.



Chapitre II:
Généralités sur l'adsorption

II.1. Introduction

L'adsorption est une opération fondamentale de génie chimique qui exploite l'aptitude de certains solide à concentrer spécifiquement à leur surface les constituants d'une solution permettant ainsi leur séparation.

L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : (gaz / liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide),(liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il existe deux types d'adsorption qui se différent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature :

- L'adsorption physique ou adsorption de Van der Waals.
- L'adsorption chimique ou chimisorption.

Les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [21]. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [24], comme montre la (figure II.1).

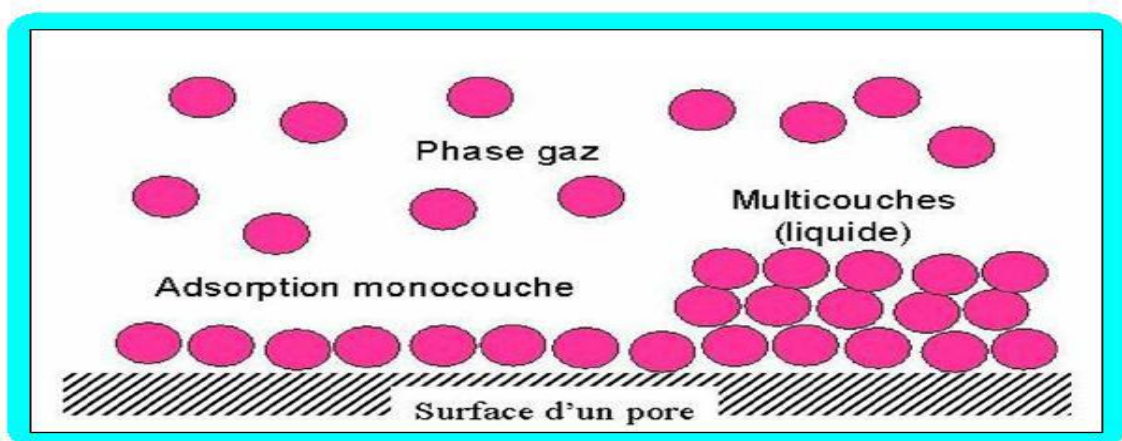


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [24].

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est définie comme étant la rétention de substances à la surface des solides par les mécanismes d'échange d'ions, complexations de surface et précipitation de surface. L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenue dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type de Van Der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté. C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension.

L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques. La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A les espèces adsorbants dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbants.

II.3. Les types d'adsorption

II.3.1. Physisorption : c'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [27].
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol [26].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [29].

II.3.2. Chimisorption : c'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique [27].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [30].

II.4. Comparaison entre les deux types d'adsorption

L'étude comparative entre les deux types d'adsorption selon les interprétations théoriques qui peuvent justifier les résultats expérimentaux des travaux effectués sont résumés dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [23].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

II.5. Le mécanisme d'adsorption

La connaissance du mécanisme de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption [30]. Ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible, il est admis, en

général, que le processus dynamique de l'adsorption dans un système hétérogène peut être séquencé en cinq étapes [31] :

- Transport des réactifs vers la surface du minéral,
- Adsorption des réactifs à la surface du minéral,
- Réaction chimique de surface,
- Désorption de produits de la réaction de la surface,
- Transport des produits loin de la surface.

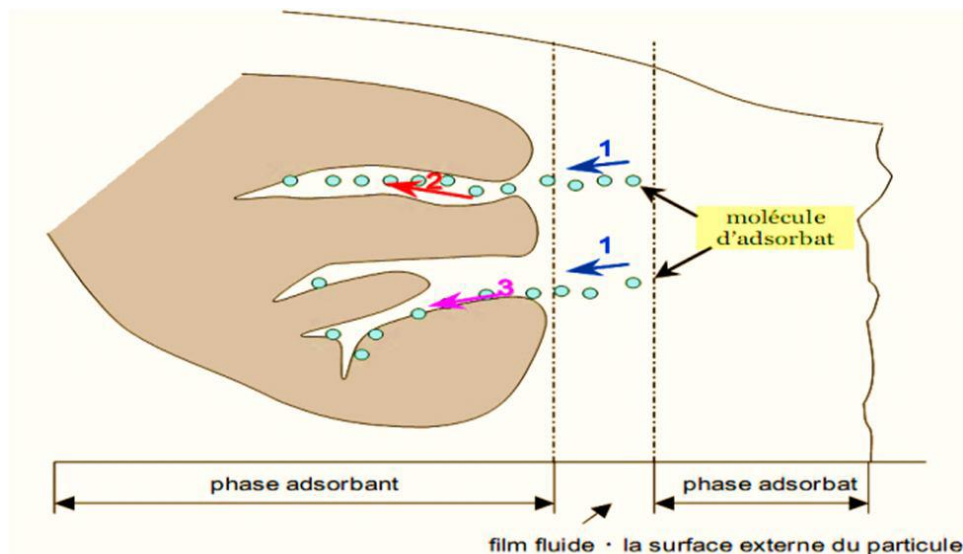


Figure II.2: Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe ; 2-diffusion interne (dans les pores) ; 3-migration en surface [32].

II.6. Les facteurs influençant des paramètres d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après [33] :

II.6.1. Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [33].

II.6.2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [33].

II.6.3. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [33].

II.6.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus Polaire. L'adsorption préférentielle des composé organiques à solubilité limitée en solutions aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...) [33].

II.6.5. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencé à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [34].

II.6.6. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbée. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamiques. Quelques exemples sont présentés par Ramesh et al. (2005) pour des adsorbants « low-cost » variés et des colorants divers [35].

II.7. Nature du mode d'adsorption

L'adsorption d'une substance est gouvernée par de multiples types d'interaction. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [36, 37] :

- Liaison de London-Van Der Waals.
- Liaison ionique.
- Liaison hydrogène.
- Liaison covalente.
- liaison par transfert de charge.

II.8. Application industrielle et l'utilisation de l'adsorption Liquide/Solide

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont nombreuses [38].

Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des jus sucrés.
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- La dessiccation de produits organiques industriels.

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses.
- Séparations liquides
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ...etc.)

I.9. Isothermes d'adsorption

Il s'agit d'un équilibre entre les molécules d'adsorbât fixés et celles restées libres dans la phase liquide. L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide (C_e) et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs auteurs ont élaboré des formulations mathématiques [39].

Le paramètre d'équilibre R_L très utilisé en génie chimique pour le dimensionnement des adsorbants industriels et dont l'utilité est la connaissance du type d'équilibre (favorable ou défavorable à l'adsorption) qui a lieu entre les phases liquides et solides. Ce paramètre est défini par la relation [40].

II.10. Classification des isothermes

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbât sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter. Des Auteurs (1974) [41] ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés.

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [42] :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

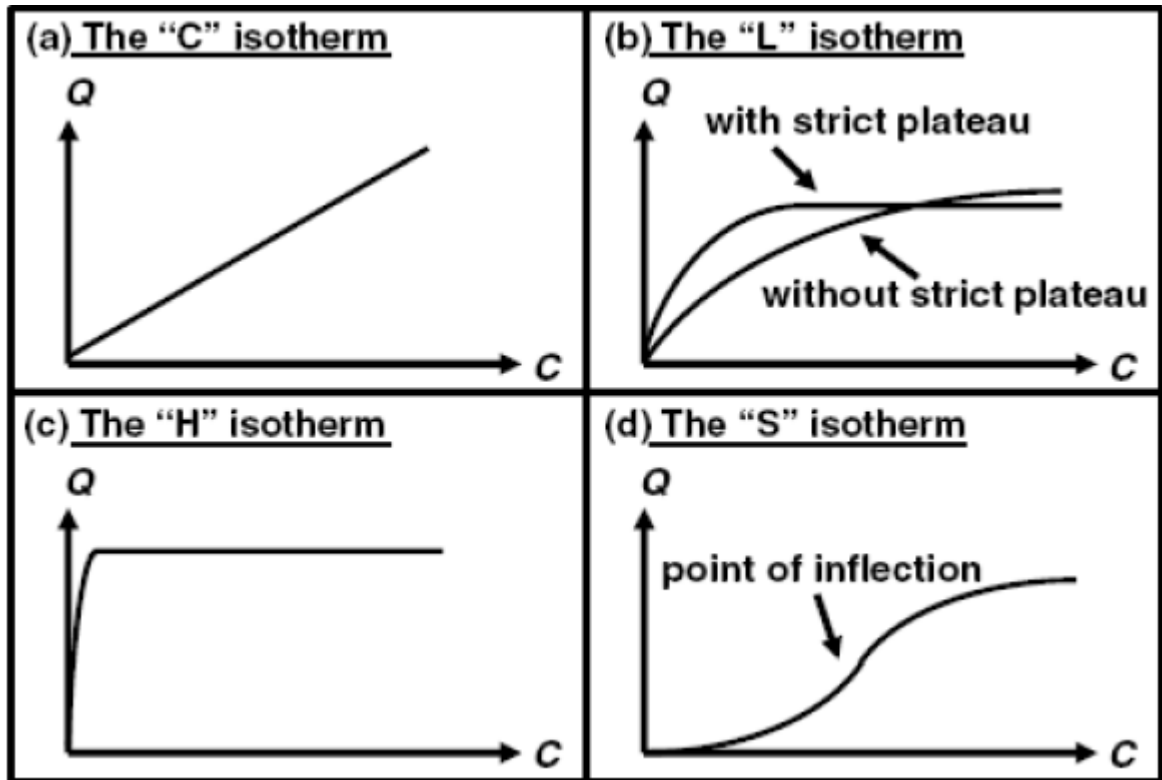


Figure II.3 : Les différents types d'isothermes d'adsorption [43].

II.10.1. Isotherme de type C

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « K_d ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [44].

II.10.2. Isotherme de type L

L'isotherme de type L «Langmuir» indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles [45]. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant [44].

II.10.3. Isotherme de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

II.10.4. Isotherme de type S

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont

un cas typique, ils ont une faible affinité pour les charbons actifs, mais dès qu'une surface est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [40]. Un processus d'adsorption peut être décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption, une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité du polluant adsorbée en solution par unité de masse d'adsorbant [46].

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit des relations non-cinétiques : $q_e = f(C_e)$, qui sont nommées isothermes.

II.11. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles théoriques et expérimentaux ont été développés pour décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat.

II.11.1. Capacité d'adsorption

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

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [47] :

$$q_{t,e} \text{ (mg / g)} = \frac{(C_0 - C_{t,e})}{m} V \quad \text{(II.1)}$$

$$R_{t,e} \text{ (\%)} = \frac{(C_0 - C_{t,e})}{C_0} 100 \quad \text{(II.2)}$$

Avec :

$q_{t,e}$ (mg / g) : capacité d'adsorption à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

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

$C_{t,e}$ (mg/L) : concentration résiduelle à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

$R_{t,e}$ (%) : rendement d'élimination des colorants à l'instant t et à l'équilibre respectivement.

V (L) : volume de la solution.

m (g) : masse de l'adsorbant.

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption [47]. De plus, elle trouve son application dans les divers model d'adsorption utilisés.

II.11.2. Isotherme de Langmuir

Selon ce modèle, la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant (adsorption localisée). Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule. L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées) [48].

L'équation modélisant l'adsorption est donnée par la formule (II.3) :

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

q_{\max} (mg/g) : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L (L/mg) : constante de Langmuir.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{II.4})$$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_{\max} et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (\text{II.5})$$

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

Tableau II.2 : Effet du facteur de séparation sur le type d'adsorption [49, 50].

Valeur de R_L	Type d'adsorption
$0 < R_L < 1$	1 Favorable
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L = 0$	Irréversible

II.11.3. Isotherme de Freundlich

Le Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Il est représenté par une équation à deux paramètres (K_F et n_F). Ce modèle consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées [51]. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich.

n_F : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

Si $n_F=1$ adsorption linéaire, si $n_F < 1$ adsorption chimique et si $n_F > 1$ adsorption physique est favorable [52].

La forme linéaire de cette équation :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (\text{II.7})$$

Permet la détermination de K_F et de n_F ; en représentant $\log q_e = f(\log C_e)$.

II.11.4. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich [53].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T C_e) \quad (\text{II.8})$$

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln(C_e) \quad (\text{II.9})$$

B_T (J/mol) : variation d'énergie d'adsorption.

A_T et b_T : constantes de Temkin.

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/k.mol).

C_e (mg/L) : concentration à l'équilibre et T (K) : température absolue.

II.11.4. Isotherme de Dubinin – Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (il est utilisé pour les surfaces homogènes et hétérogènes) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [54].

Dubinin et Radushkevich, ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de solutés par les charbons actifs. Cette équation s'écrit :

$$q_e = (q_s) \exp(-K_{ad} \varepsilon^2) \quad (\text{II.10})$$

Avec :

q_s : Constante de Dubinin-Radushkevich (mg/g) La constante B_1 donne l'énergie d'adsorption E , qui peut être calculée en utilisant le rapport suivant :

$$E = \left[\frac{1}{\sqrt{2B_{DR}}} \right] \quad (\text{II.11})$$

ε : Potentiel de Polanyi (J/mol)

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (\text{II.12})$$

En passant aux logarithmes, l'équation de Dubinin-Radushkevich devient alors :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_1 \varepsilon^2 \quad (\text{II.13})$$

La représentation de $\ln q_e$ en fonction de nous permet de déterminer la constante q_s et ainsi que l'énergie E.

II.12. Cinétique d'adsorption

L'équilibre et la cinétique d'adsorption d'un matériau peuvent être modélisés, à cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles [55].

II.12.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle de Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [27] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{II.14})$$

Avec :

k_1 (mn^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre q_t (mg/g) : capacité d'adsorption à l'instant t.

L'intégration de l'équation (II.14) donne la forme linéaire (II.15) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (\text{II.15})$$

II.12.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide [27]. Il est donné par la formule (II.16).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.16})$$

L'intégration de l'équation (II.16) donne la forme linéaire (II.17).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.17})$$

Avec :

q_t (mg/g) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

q_e (mg/g) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps en minute.

k_2 (g/mg.min) : constante de vitesse.

II.12.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [56] :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{II.18})$$

Avec :

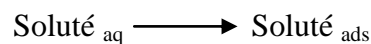
k_{int} : la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule (g/mg.min^{1/2}).

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

t : le temps (min).

II.13. La thermodynamique d'adsorption

L'adsorption d'un composé chimique à la surface d'un solide est un équilibre thermodynamique pouvant être schématisé comme suit :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K_d donnée par la loi d'action de masse :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre.

C_e : concentration résiduelle à l'équilibre.

La variation de l'enthalpie libre d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est la différence entre l'enthalpie libre des produits (soluté adsorbé sur le

solide) et la somme des enthalpies des réactifs (solide + soluté). L'enthalpie libre est reliée à l'enthalpie standard d'adsorption et à l'entropie standard grâce à la formule suivante.

Elle est exprimée comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{II.20})$$

Où : ΔH : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

ΔS : variation de l'entropie (J/mol. K).

La variation de l'énergie peut être également exprimée en fonction de la constante d'équilibre, K_d .

$$\Delta G = -RT \ln(\rho K_d) \quad (\text{II.21})$$

ρ_{eau} : La masse volumique de l'eau 1000 g/L

On obtient alors :

$$\ln(\rho_{eau} K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{II.22})$$

II.14. Utilisations de l'adsorption

Les principes utilisation de l'adsorption sont [56] :

- ❖ Séparation gazeuses : cette opération permet de déshumidification de l'air ou d'autre gaz, l'élimination d'odeurs ou l'impureté sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ❖ Séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers des solutions aqueuses de sucre.
- ❖ Traitement des eaux issues des différente industries (agroalimentaires, textiles,...etc.).

II.15. Les principaux adsorbants industriels

- Les Zéolithes ;
- Les Argiles et terre décolorantes ;
- Les Gels de silice ;
- Les Tamis moléculaires.
- Les Charbon actifs ;

II.16. Conclusion

Dans les dernier temps, le procédé d'adsorption est bien connue et très utilisé dans les traitements des eaux usées ; sur tout dans les traitements des industries de textile (l'élimination des colorant), car le développement des nouveaux matériaux adsorbants sont plus sélectif, régénérer facilement à moindre cout.



***Chapitre III:
Charbon actif***

III.1. Introduction

Le charbon actif est un produit transformé est rendue poreuse ainsi afin d'être en mesure de prendre certains gaz ou de provoquer des réactions chimiques. À des fins médicales, le charbon actif est utilisé pour traiter certains types de poison dans les situations d'urgence, mais le produit à des limites qui pourraient conduire à l'utilisation d'autres produits ou prendre une route d'un traitement différent [56]. Le charbon actif est généralement devient après l'activation du noir du carbone par des méthodes soit physiques ou chimiques.

Toute matière première organique qui contient du carbone, est a priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif, mais seule quelques une se révèlent économiquement intéressantes. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendante des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs [57].

III.2. Définition de charbon actif

Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques. Ils se caractérisent par une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres, lesquels sont à l'origine de leur capacité d'adsorption remarquable. Leur surface spécifique est bien développée, elle est en générale supérieure à 1000 m²/g. Celle-ci dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. Le charbon actif est, par conséquent, l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie [58].

III.2. 2. Elaboration de charbon actif

III.2.2.1. Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

➤ Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [59, 60] bagasse de canne à sucre [61, 62] ;
- Paille et enveloppes de céréales exemple : blé et riz [63] ;
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus [62, 64] lignite.

➤ Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grandes majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe [65].

III. 3. Les propriétés des adsorbants

III. 3. 1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm^3/g , est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte Figure (III.1.). Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [62] :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macropores de diamètre supérieur à 50 nm ;

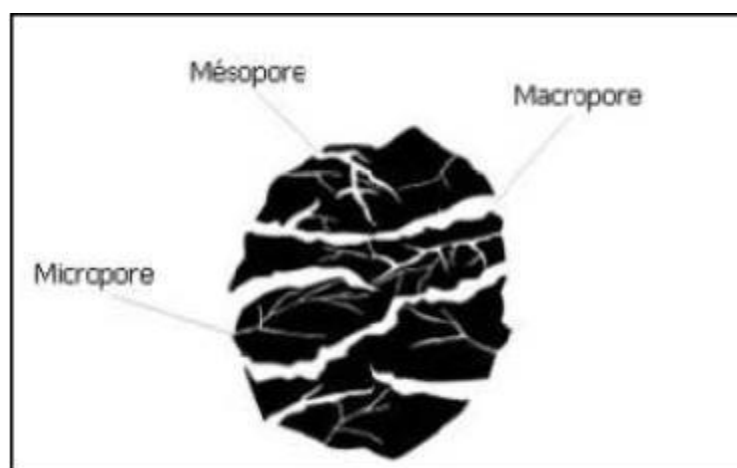


Figure III.1 : Représentation schématique des différents types de pores [62].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [66].

III. 3. 2. La surface spécifique

La surface spécifique aire massique (en m^2/g) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieur de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.

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

D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [62].

III. 4. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans des nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs engrain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [67].

Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, notent [68], permet d'obtenir un meilleur rendement,

une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

III.5.Fabrication de charbon actif

Comme on a dit précédemment le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone. La fabrication de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation et l'activation [58].

III.5.1. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation. Elle est réalisée à l'aide d'agent oxydant physique ou chimique. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et a un temps d'activation très long. Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) ou l'acide sulfurique (H_2SO_4) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant. Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production des composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (type de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption [69].

III.5.2. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700 °C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [69]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau : plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [67].

III.6. Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (figure III.1) [69]. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique [70], mais avec quelques différences, notamment par la disposition de ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. D'ailleurs ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [71,72].

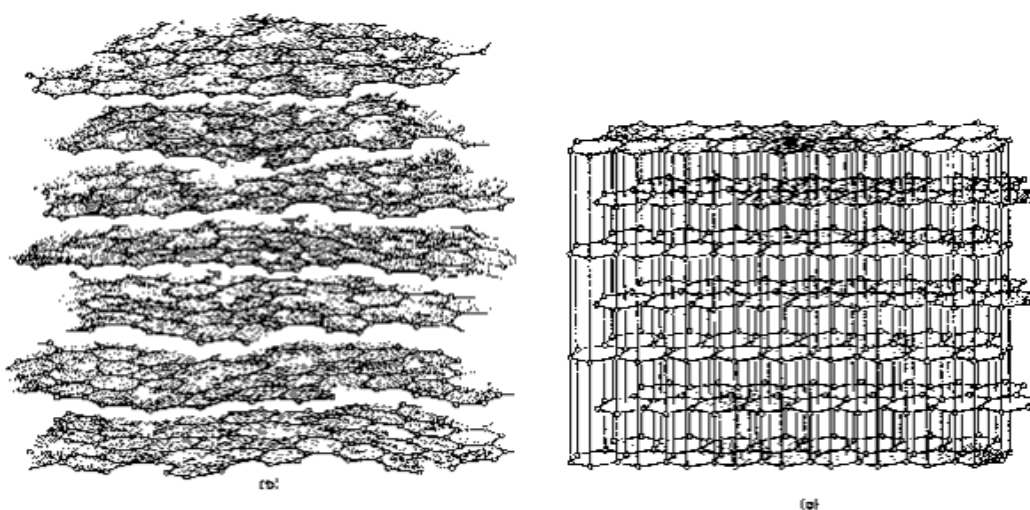


Figure III.2 : Structure cristalline : (a)- graphite ; (b)- charbon actif.

III.7. Propriétés physiques

Les CA sont des matériaux carbonés poreux contenant une gamme élargie de tailles de pore. La gamme de porosité est usuellement décrite selon les définitions de l'IUPAC par trois domaines distincts : la macroporosité (macropores, diamètre >50 nm), la mésoporosité (mésopores, $2 < \text{diamètre} < 50$ nm) et la microporosité (micropores, diamètre <2 nm) [71]. La distribution des tailles des pores et la surface spécifique dépendent principalement du matériau précurseur et du processus d'activation [73].

III.8. Travaux antérieurs sur l'élimination des colorants

Les charbons actifs qui sont employés comme adsorbants, ne sont pas utilisés pour enlever seulement les différents types de colorants mais sont également employés pour enlever d'autres polluants organiques et inorganiques [72]. Il est bien connu que l'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace et commercialement applicable pour enlever la couleur et d'autres polluants des pertes de textile [74].

Il y a plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs, nous allons présenter quelques études : **Fernandez et al., (2014)**[75] ont utilisé l'écorce d'orange (*Citrus sinensis*) pour la préparation du charbon actif activé par voie chimique H_3PO_4 ; lors de l'élimination de deux colorants basiques (Bleu Méthylène, BM et Rhodamine B, RhB). La surface spécifique de CA élevée de $1090 \text{ m}^2/\text{g}$, montre qu'une capacité d'adsorption élevée pour les deux colorants en mode dynamique. L'adsorption suit différentes modèles d'isotherme : Langmuir et Freundlich, et le modèle de pseudo second ordre de coefficient de régression $R^2=0,971$ pour BM et $R^2=0,998$ pour RhB.

Boudechiche et al., (2019) [76] se sont intéressés à l'adsorption de deux colorants textiles cationiques (Jaune Basique 28, JB28 et Rouge Basique 46, RB46) sur un charbon actif préparé à partir de noyaux de *Zizphus lotus* activé par H_3PO_4 . Les résultats obtenus sur différents paramètres tels que le temps de contact, le pH, la dose du charbon et la concentration initiale en colorant sur le rendement d'élimination des colorants. L'isotherme d'adsorption est bien présentée par le modèle de Langmuir de coefficient de régression $R^2=0,99$. La capacité d'adsorption maximale a été estimée respectivement de 424 et 307 mg/g pour BY28 et BR46. L'adsorption de ces colorants suit le modèle de pseudo-second ordre et l'étape de la diffusion intra-particulaire n'est pas limitant pour contrôler le mécanisme d'adsorption.

Les travaux effectués par **Namane et al., (2005)** [77] évaluent la capacité d'adsorption du charbon actif en grains extrait du marc de café par activation chimique ZnCl_2 and H_3PO_4 pour

l'élimination des colorants de nature acide et basique. Les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent bien aux données isothermes d'adsorption.

Bounaas et al., [78] dans ce travail ont étudiées l'élimination de colorant Bleu Méthylène (BM) en milieu aqueux à l'aide de Maclurapomifer a modifié alcalin (NaOHMMP). D'après les résultats, le pH=6 est la valeur appropriée pour l'adsorption du BM avec le modèle pseudo premier ordre est le meilleur modèle pour l'étude cinétique d'adsorption. L'isotherme de slips est le modèle permettant de décrire l'adsorption avec un coefficient de régression $R^2 > 0,999$ et la capacité d'adsorption a été estimée de 160 mg/g à 25°C. Les paramètres thermodynamiques indiquaient que l'adsorption de MB sur l'adsorbant était réalisable dans la nature, spontanée et exothermique.

Daoud et al., (2014) [79] ont fait l'activation du charbon actif à base des noyaux de jujubes (*Zizyphus jujube*) par l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles. La caractérisation physique a été déterminée par l'adsorption de l'azote gazeux à 77 K (BET), ainsi que l'analyse par MEB a révélé la présence d'une grande surface spécifique de 1720,7 m²/g. La caractérisation chimique a été effectuée par le dosage de Boehm et le pH au point de charge nulle (pH_{PZC}).

L'efficacité de ce charbon actif sur un colorant anionique (Rouge S-Max) par des plusieurs paramètres physicochimiques ont été étudiés : notamment, la cinétique d'adsorption, l'effet de la concentration initiale et l'effet du pH de la solution. Les résultats trouvés ont été adaptés aux modèles cinétiques et aux isothermes d'adsorption. La capacité ultime d'adsorption atteinte est de : 121,95 mg/g pour l'adsorption du Rouge S-Max.

Dans cet article de **Mohebbi et al., (2014) [80]**, les noyaux de jujube sont utilisés pour l'élimination du colorant : érythrosine en milieu aqueux. À partir des données expérimentales, le matériau utilisé est naturel à faible coût a répondu très efficace pour éliminer des colorants. L'application des modèles cinétiques d'adsorption, isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été évalués. Le processus d'adsorption est en accord avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir. Le rendement d'élimination maximal est de 93,7% pour une concentration initiale en colorant de 20 mg/L, la dose de l'adsorbant de 0,1 g/L.

III.9. Conclusion

Les charbons actifs sont des adsorbants plus connues et plus utilisées dans le phénomène d'adsorption, mais ils restent très onéreux et nécessitent en plus une régénération.

Chapitre IV:
Matériels et Méthodes-
Préparation et caractérisation du charbon actif

IV. Introduction

Dans ce chapitre, nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation de l'adsorbant utilisé. Nous décrirons ensuite le mode de préparation des solutions et les techniques de mesure et d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'adsorbant utilisé en système batch.

IV. 2. Le choix de l'adsorbant

Le *Ziziphus Jujuba* est un type de plante qui suit le génotype du pectorales. Il s'agit d'un arbre barbelé d'environ 8 mètres de long dont les feuilles sont rectangulaires, pas nettes, avec des grappes de fleurs jaunâtres piquantes et son fruit ovale, brun à rouge et parfois noir, rappelant une délicieuse olive et un blanc éclatant. Il contient du flavonoïde, des sucres, du gel, des vitamines A, B, C et des minéraux importants tels que le calcium, le phosphore et le fer. Pour cela nous avons utilisé ces noyaux comme un adsorbant pour préparer un charbon actif.



Figure IV.1 : Présentation de l'arbre et noyaux de *Ziziphus Jujuba*.

IV.3. Méthodologie de la préparation et de la caractérisation de charbon actif à partir des noyaux de *Ziziphus Jujuba*

IV.3.1. Préparation des noyaux de *Ziziphus Jujuba*

Avant de commencer le procédé de fabrication du charbon actif, un prétraitement des noyaux des *Ziziphus Jujuba*, premièrement ces derniers ont été lavés par l'eau distillée pour éliminer les particules de la surface collée, puis séché à l'air libre ainsi à l'étuve à 105 °C pendant 24 h avant de subir une activation.

IV.3.2.Préparation des charbons actifs

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer des charbons actifs à partir des noyaux de *Ziziphus jujuba*. Parmi les acides, l'acide phosphorique H_3PO_4 (85 % en poids) a été très largement utilisé pour l'activation des charbons. Pour cela, 20 g de précurseur pour un taux d'imprégnation est égale 2 ($r = H_3PO_4$ en masse/masse de précurseur). Le mélange est mis dans un ballon au réfrigérant à une température de 85 °C et maintenu sous agitation pendant 06 h, puis le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 105 °C [63]. Le produit séché a été mis dans un four à calcination (four à moufle) et maintenu à température (600 °C) pendant (2 h). Le charbon actif obtenu est lavé avec l'eau distillée chaude plusieurs fois, puis l'eau distillée froide jusqu'à l'obtention de pH du surnageant = 6 ou 7. Le charbon actif est ensuite séché à 105 °C pendant 24 h [81]. Après le séchage, nous avons broyé et tamisé de diamètre <200 μm .



Figure VI.2 : Dispositif d'activation chimique.



Figure IV .3 : Four à moufle utilisé dans l'activation du charbon actif.

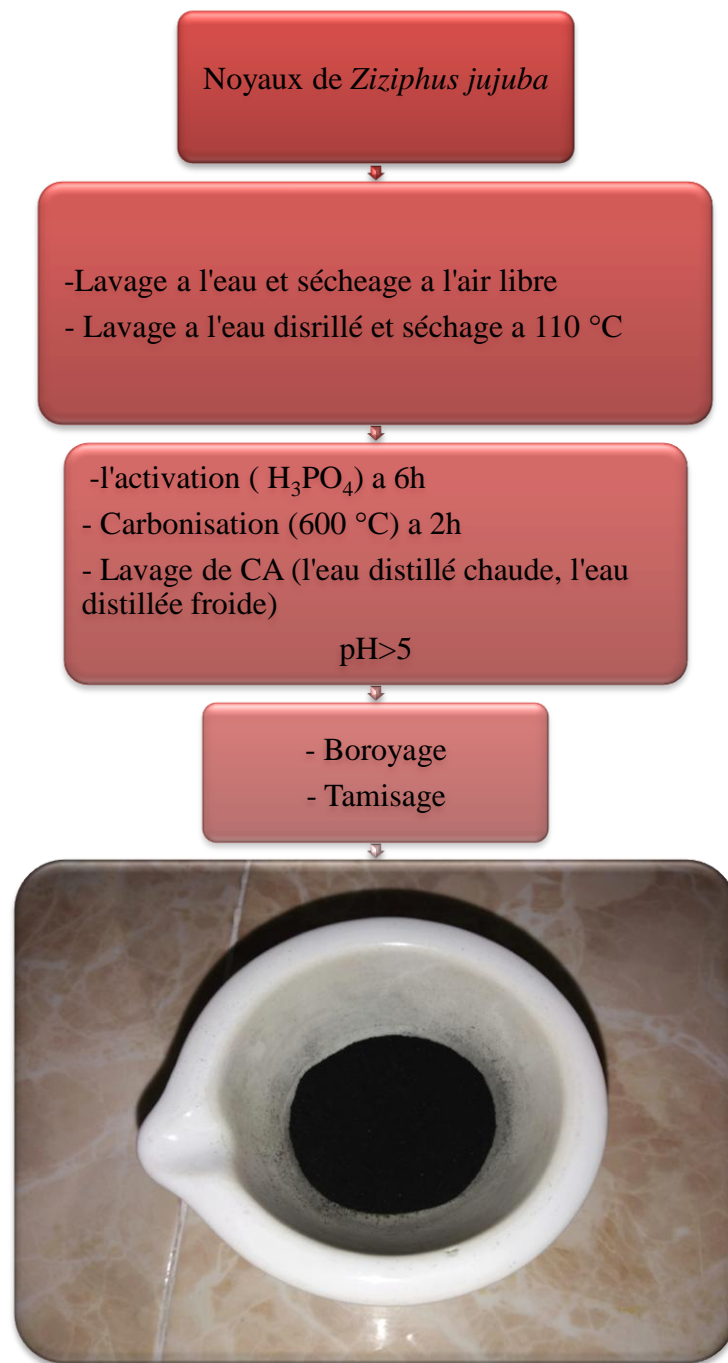


Figure IV.4 : Diagramme représente les étapes de préparation de charbon actif.

IV.4.Caractérisation du charbon actif

IV.4.1. Caractérisation physico-chimique

IV.4.1.1. Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface de charbon actif est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [82].

IV.4.1.2. Humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve [83].

Le taux d'humidité, H(%) peut être calculé par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

m_1 : la masse initiale de charbon actif (avant séchage).

m_2 : la masse après séchage.

IV.4.1.3. La masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique, on remplit 4mL d'une quantité de charbon actif dans une éprouvette et en pèse (éprouvette+adsorbant) ; puis en réduire la masse de l'adsorbant CA.

IV.5. MEB/EDX

La caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe de la surface pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique ponctuelle. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est de type (JEOL-JSM 6360) doté d'un analyseur de rayon X par dispersion d'énergie (EDX).

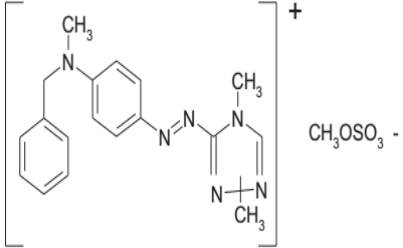
IV.6. BET

Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de gaz à la surface de l'échantillon pour objectif de mesurer la surface spécifique. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77.35 K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés afin de résorber les molécules à la surface de support [84]. Les échantillons ont été analysés à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar II Plus Version 2.03.

IV.7. L'adsorbats utilisé (Colorant)

Le colorant utilisé Rouge Basique 46 (Rouge Maxilon) est largement utilisé dans la production textile de l'unité de fabrication des couvertures textiles (SOFACT) à Tissemsilt, ils appartiennent à la classe des colorants cationiques, solubles dans l'eau et caractérisés par une toxicité élevée et une faible biodégradabilité [87] et leur caractéristique est respectivement données dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1 : Caractéristique chimique de colorant employé [87].

Colorants utilisés	Nom scientifique	Masse molaire	Structure
Rouge Maxilon	Rouge Basique 46 (RM 46)	M=322 g/mol	

IV.8. Mesure de pH

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (BASIC 20) muni d'une électrode de verre combinée (SJ 113). L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Pour ajuster le pH de la solution du colorant, on utilise soit :

- ✓ Une solution d'acide chlorhydrique (0.1 N) ou;
- ✓ Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (0.1 N).

IV.9. Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une présentation de la préparation du charbon actif; et les procédures expérimentales et les diverses techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude.

A decorative orange scroll graphic with rounded corners and a vertical strip on the left side, resembling a rolled-up document. The text is centered on the scroll.

Chapitre V:
Résultats et discussion

V.1. Introduction

Notre étude est basée sur l'élimination d'un colorant textile basique : Rouge Maxilon par le phénomène d'adsorption sur un charbon actif à base des noyaux de *Ziziphus jujuba* activé par voie chimique H_3PO_4 . Le but de ce chapitre, premièrement étudier les caractérisations du charbon actif. Ainsi que l'influences des paramètres physico-chimique tels que : le temps de contact, le pH initial de la solution, la dose du charbon actif, la concentration initiale du colorant et la température sur le rendement d'élimination. En deuxième lieu, l'application des différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques, des isothermes et des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de ce colorant. A la fin de cette étude, on détermine l'efficacité de notre charbon sur un rejet réel de l'industrie de textile.

V.2. Caractérisation du charbon actif

V.2.1. Caractérisation physico-chimique

V.2.1.1. Détermination du point de zéro charge (pH_{pzc})

Pour déterminer le pH_{pzc} , nous avons préparé une solution de KNO_3 de 0,1 M, on partage a des solutions de 50 mL ; et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). Les suspensions ont été maintenues en agitation constante et à température ambiants pendant 24h. Ensuite, on mesure le pH final. Nous portons sur un graphe pH_{Final} en fonction de $pH_{initial}$ [77]. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (V.1). Alors, on note $pH_{pzc}= 3$.

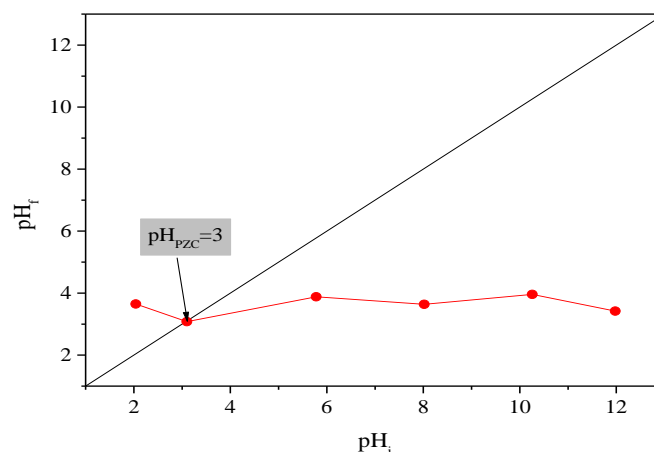


Figure V.1 : Détermination du pH au point zéro charge.

V.2.1.2. Humidité

On prend une masse de charbon actif de 1 g (m_1) dans un verre de montre et on le pèse. Par suite on le sèche dans un étuve à température de 105°C pendant 6h. Après le séchage, on mesure la masse de charbon actif (m_2).

$$m_1 = 1\text{g}$$

$$m_2 = 0,879\text{g}$$

$$H(\%) = \frac{1 - 0,879}{1} \times 100 = 0,121 = 12,1\%$$

V.2.1.3. La masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique, on remplit 4mL d'une quantité de charbon actif dans une éprouvette et on le pèse (éprouvette+adsorbant) ; puis on mesure la masse de l'adsorbant CA.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1,875}{4} = 0,469 \text{ g / cm}^3$$

Avec :

m: la masse de charbon actif (g).

V : le volume de charbon actif (cm^3).

V.3. MEB/EDX

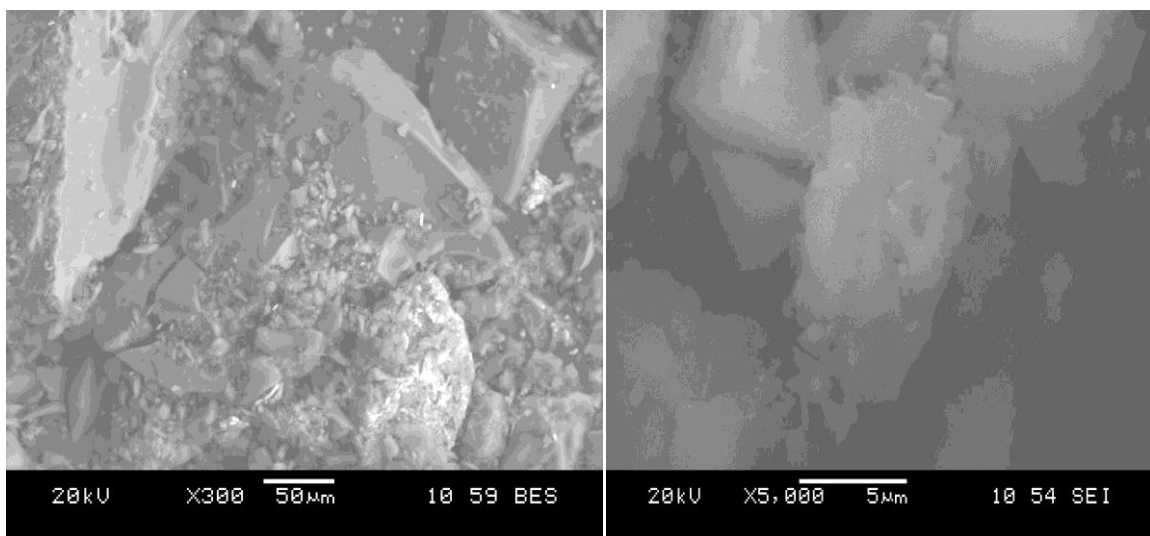


Figure V.2: cliché de microscopie électronique à balayage montrant la Morphologie du CA (Avant et après).

L'image de la microscopie électronique à balayage (MEB) montre que après imprégnation par H_3PO_4 et activation à 600 °C la surface du charbon actif devient rugueuse et contient des nombreux pores apparaissent dessus avec une surface hétérogène. Il a été signalé que

l'imprégnation de H_3PO_4 à un impact important sur l'augmentation de la surface spécifique et génération de micropores.

Le tableau (V.1) montre que la composition majoritaire de ce charbon est le charbon de 84,50%, puis l'oxygène de 11,22 % et 3% de phosphore, ce dernier due probablement l'effet de l'activation chimique par H_3PO_4 .

Tableau V.1 : La composition chimique du charbon actif (analyse élémentaire).

Éléments	% massique	% Atomique
C	84,5	89,35
O	11,22	8,91
Al	3,68	00,15
P	00,28	1,51
Ca	00,28	00,29

IV.4. BET

Tableau V.2 : Caractéristiques texturales du charbon actif.

	la surface spécifique (m^2/g)	Surface externe (méso+macro) (m^2/g)	Surface Micropore (m^2/g)
Charbon actif	1359,6972	1191,7743	167,9229

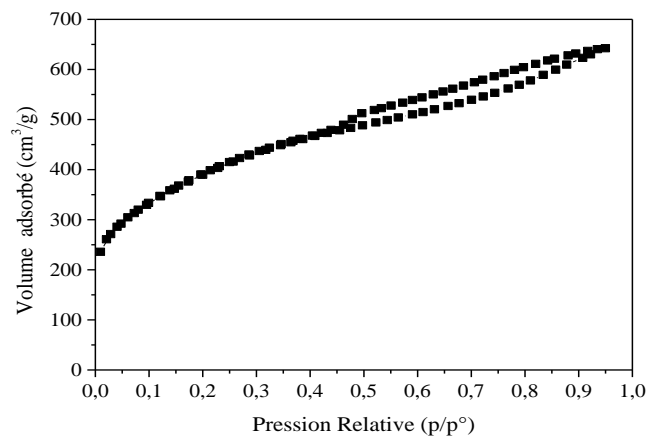


Figure V.3 : Isothermes à l'azote à 77 K du charbon utilisé.

Après les résultats de tableau (V.2) et figure (V.3), montrent que la surface spécifique de charbon actif est grande, sachant que la surface externe (méso + macro) plus supérieure que la surface interne (micropore). Ce type d'isotherme montre une boucle d'hystérésis de type H4, indiquant la présence simultanée de micropores et mésopores [79]. C'est confirmé par les résultats présentés dans le tableau (V.2). Les résultats comparatifs et similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [79,86].

V.5. Techniques d'analyses

V.5.1. Spectre d'absorption en UV-visible de colorant (RM)

Le spectre d'absorption en UV-visible (Figure V.4) de colorant Rouge Maxilon (RM 46) a été obtenu par un balayage spectral, entre 200 et 800 nm. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Maxilon (530 nm).

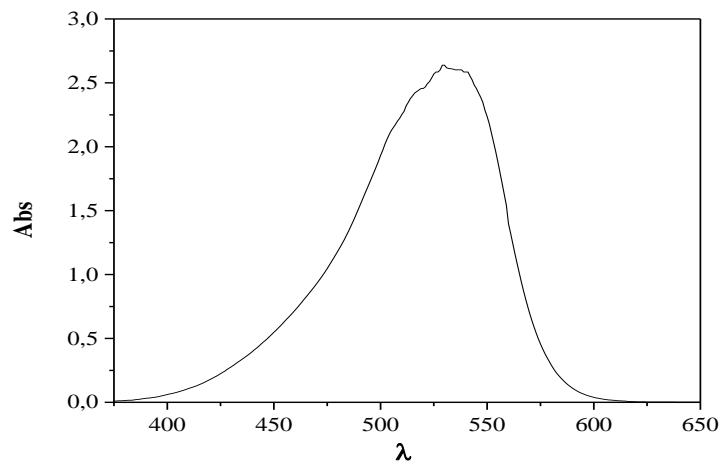


Figure V.4 : Spectre d'adsorption de Rouge Maxilon.

V.5.2. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 100 mg/L de RM. La droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance est présentée sur la figure (V.7). Le colorant a été mesuré par le spectrophotomètre UV-visible à 530 nm.

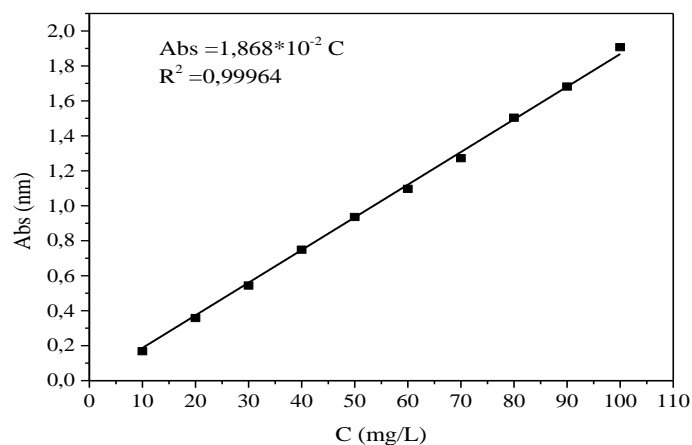


Figure V.5 : Courbe d'étalonnage de colorant utilisé : Rouge Maxilon.

V.6. Etude paramétrique

V.6.1. Effet du temps de contact

Le temps de contact est nécessaire pour atteindre l'équilibre du phénomène d'adsorption pour déterminer le rendement d'élimination de colorant RM à différent intervalle de temps. Pour réaliser cette étude en prendre 30 mg de RM dans 300 mL d'une solution de concentration initial est 100 mg/L, la dose de charbon actif est choisi de 0,5 g/L (0,15 g/300 ml) et maintenue sous agitation constante à une température ambiante ($20\pm 2^\circ\text{C}$) pendant un temps entre 0 et 240 min. Les résultats obtenus du rendement d'élimination de colorant en fonction de temps sont représentés dans la figure (V.6).

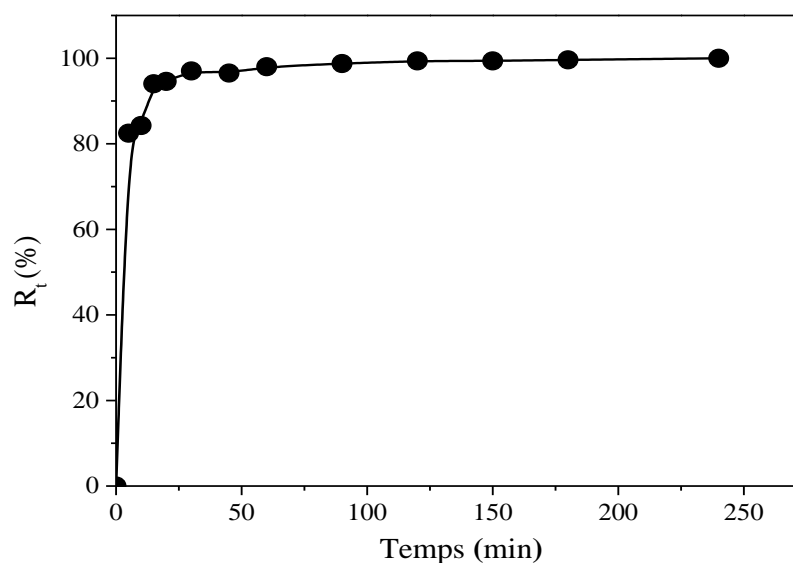


Figure V.6 : Etude du temps de contact de colorant RM ($C_0=100$ mg/L, $\text{pH}= 5,02$, la dose du CA=0,5 g/L et $T=20\pm 2$ °C).

La figure (V.6) montre que dans le temps de 10 min le contact de colorant RM est très rapide ; il correspond à un rendement d'élimination 84 %. Ce qui démontre que le colorant s'adsorbe en premier lieu sur les sites facilement accessibles, une diffusion de ceux-ci vers les sites d'adsorption moins accessibles se fait au fur et à mesure de l'agitation jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption [86]. Après un temps de contact de 60 min, la courbe reste constante ; qui explique l'équilibre d'adsorption-désorption avec un rendement d'élimination a été enregistré de 100% dans 240 min. Donc on résulte une bonne infinité de colorant avec notre charbon.

V.6.2. Influence du pH

Le pH est un facteur très important qu'il peut influencer sur la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Cette étude a été réalisée dans les conditions suivantes : différents milieux de pH (2- 10), une masse de 0,2 g/L de CA et 100 mg/L de concentration du colorant RM. Les solutions ont été ajustées par HCl (0,1 M) et NaOH (0,1). La figure (V.7) représente les résultats de rendement d'élimination de colorant en fonction de pH.

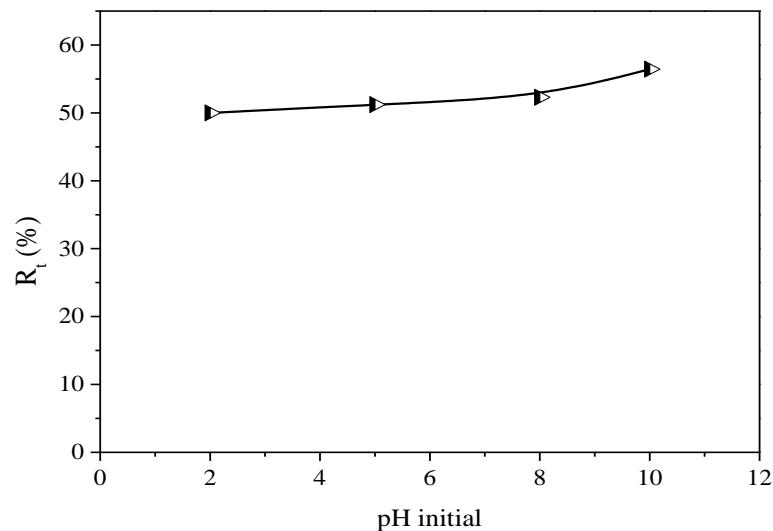


Figure V.7 : Etude de l'effet du pH de la solution sur le rendement d'élimination du RM ($C_0=100$ mg/L, la dose du CA=0,2 g/L, temps= 240 min et $T=20\pm$ °C).

D'après la figure (V.7), il a été établi que l'augmentation du pH de milieu acide (pH=2) au milieu basique (pH=10), on obtient une augmentation légère du rendement d'élimination de 50 à 56% ; cela nous laisse dire qu'il y a une relation entre l'augmentation de pH et le rendement d'élimination du RM. Le colorant RM est un colorant cationique libre des charges positives ($R-N^+$) ; ce dernier attire la surface du charbon actif qui est chargée négativement ($R-N^-$), la charge de la surface AC est négative ($pH > pH_{PZC}=3$) [74], qui est peut-être renforcée par la polarité de la molécule de colorant [87]. Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [88, 89].

V.6.3. Influence de la dose du charbon actif

La dose du charbon actif est un paramètre très important sur le rendement d'élimination du RM. A cet effet, nous avons étudié quatre doses du charbon actif (0,1-0,4 g/L) ; de concentration initiale de RM constant de 100 mg/L pour un temps de contact 240 min. Les rendements d'élimination du RM en fonction de temps sont représentés dans la figure (V.8).

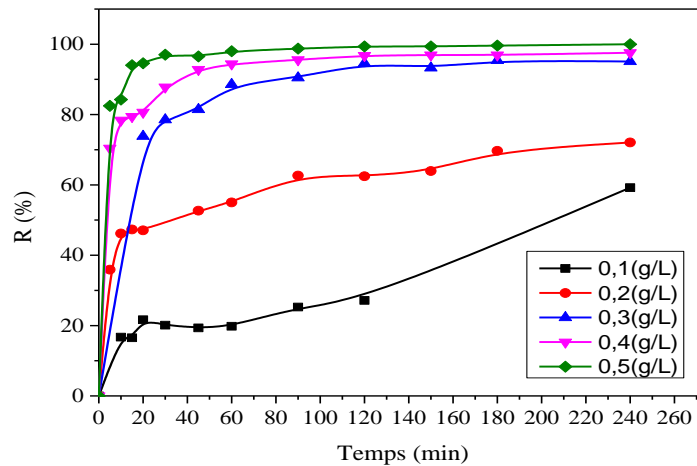


Figure V.8 : Le rendement d'élimination des différents doses de charbon actif ($C_0=100$ mg/L, les doses de charbon actif= 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4, 0,5 g/L), pH= 5,16, $t= 240$ min et $T=20\pm C^\circ$).

A partir de la figure (V.8), on remarque que la dose du charbon actif minimal correspond un rendement d'élimination de 59%, à partir de cette valeur le rendement augmente avec l'augmentation de la dose du charbon jusqu'à l'élimination presque totale de 97,57%. Ceci peut expliquer par les sites actifs sont plus grand donc l'augmentation de la surface de contact et la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption [89].

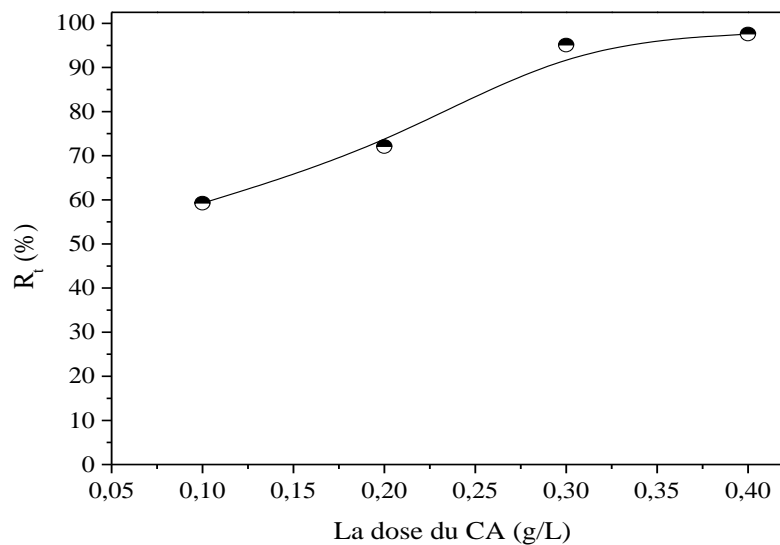


Figure V.9 : L'influence de la dose du charbon actif sur le rendement d'élimination du RM ($C_0=100$ mg/L, pH= 5,16, temps= 240 min et $T=20\pm 2$ °C).

Des résultats similaires ont été reportés par des travaux antérieurs [89,90].

V.6.4. Influence de la concentration initiale de colorant

Les essais ont été réalisés par l'ajoute de 0,3 g de l'adsorbant dans les solutions colorées des différents concentrations (50, 70, 100, 120, 150, 170, 200 mg/L) et soumis dans agitation pendant 240 min. La figure (V.10) représente le rendement d'élimination du RM en fonction de temps.

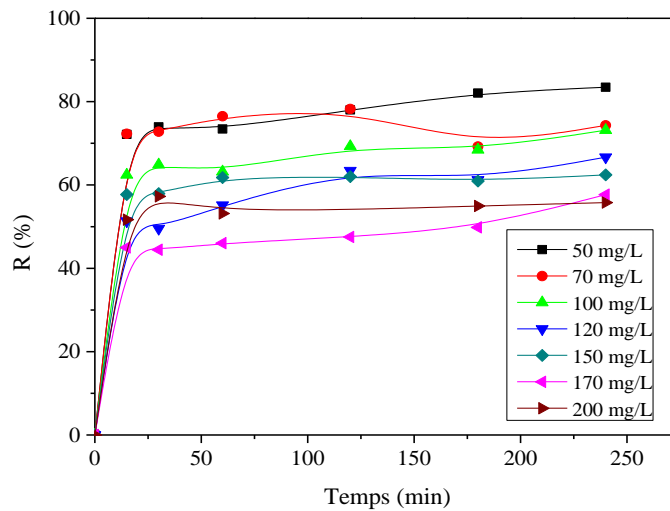


Figure V.10 : Le rendement d'élimination des différents concentrations initiale ($C_0=50, 70, 100, 120, 150, 170$ et 200 mg/L, la dose du CA= $0,3$ g/L, pH= $5,2$, temps= 240 min et $T=20\pm 2$ °C).

Les résultats obtenus dans les figures (V.10) et (V.11) montrent que l'augmentation de la concentration initiale de colorant RM a accompagné par diminution de rendement d'élimination. Donc le rendement d'élimination diminuée avec l'augmentation de la concentration. Cette diminution peut s'expliquer comme suit : à faible concentration, il se produit une adsorption rapide du colorant due au transfert de masse en surface [89]. En outre, l'efficacité diminue avec l'augmentation de la concentration de colorant en raison de la couverture complète des sites de liaison [91,92].

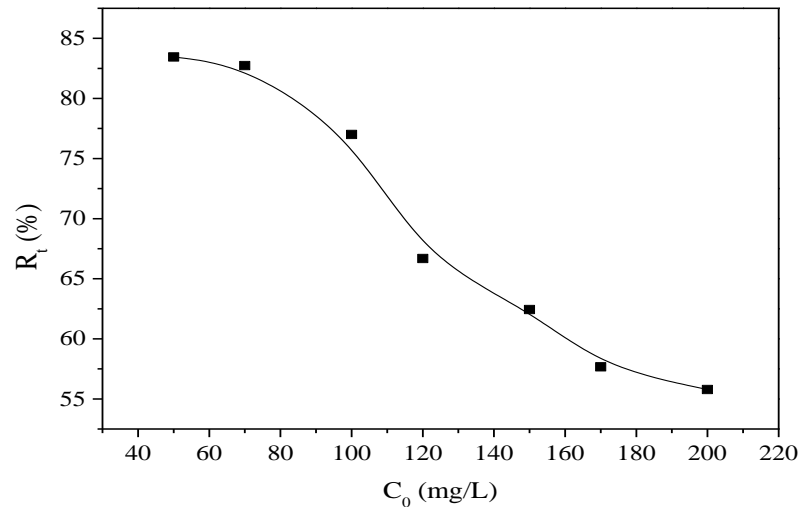


Figure V.11 : L'influence de la concentration initiale sur le rendement d'élimination (la dose du CA=0,3g/L, pH= 5,20, temps= 240min et T=20±2 °C).

Tableau V.3 : Les résultats des analyses physicochimique avant et après.

		50 (mg/L)	70 (mg/L)	100 (mg/L)	120 (mg/L)	150 (mg/L)	200 (mg/L)
Avant	pH	5,08	5,97	6	6,20	6,30	6,35
	Turbidité (NTU)	1,22	1,39	1,29	1,34	0,93	1,2
	Conductivité (μ s/cm)	497	598	117,2	71,1	166,2	170,2
	DCO	46,3	51,9	53,8	54,7	39,7	46
Après	pH	2,9	4,98	5,51	6,12	6,60	3,43
	Turbidité (NTU)	0,95	0,91	0,97	0,87	0,43	0,73
	Conductivité (μ s/cm)	388	61,8	118	76	171,4	242
	DCO	15,7	21,9	26,4	44,6	33,9	40,9

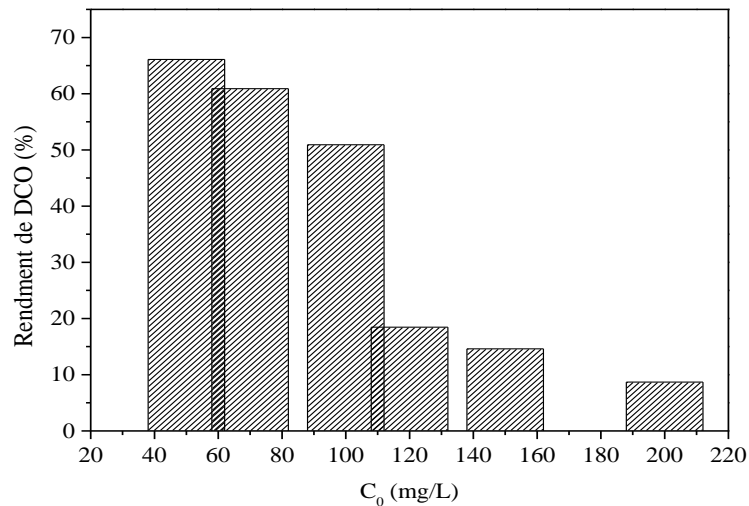


Figure V.12 : L'effet de la concentration initiale sur le rendement de DCO.

Comme nous pouvons le constater dans le figure (V.12), le rendement de DCO diminue de 66 % à 8 %, ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la concentration initiale du colorant RM ; c'est à dire l'augmentation de la matière organique.

V.6.5.Effet de la température

Le but d'étudier l'influence de la température sur l'élimination de colorant RM, Nous voulons préciser que l'augmentation de la température peut entrainer une augmentation ou une diminution du rendement d'élimination.

Pour cette étude, notre travail est réalisé dans un intervalle de température allant de 20 à 50°C dans un bain thermostat placé avec un réacteur double parois. On met 0,2 g/L de l'adsorbant dans une solution de concentration 50 mg/L pendant 240 min.

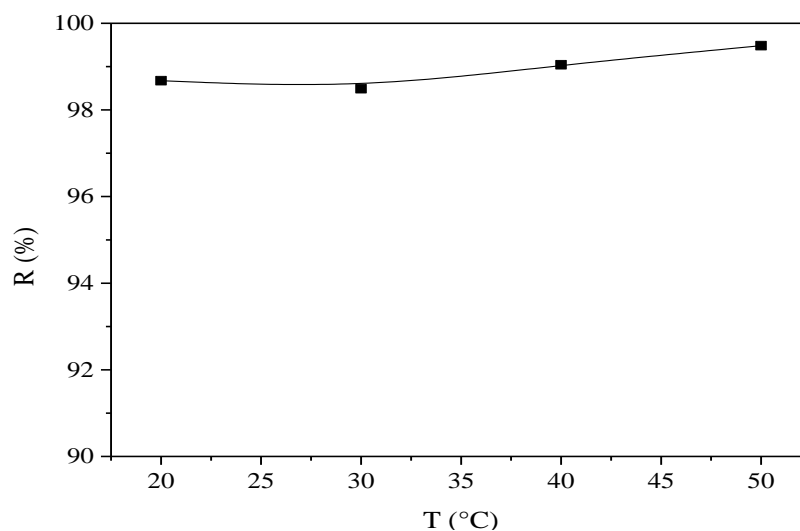


Figure V.13 : L'influence du Température sur le rendement d'élimination ($C_0=50$ mg/L, la dose du CA=0,2 g/L, temps= 240 min et T=20, 30, 40, 50 °C).

D'après les résultats obtenus, on conclure que l'augmentation de la température n'est pas un grand effet sur le rendement d'élimination. Un effet similaire a été signalé pour l'adsorption de colorants anionique comme Rouge S-Max sur charbon actif NJAP et charbon actif commercial CAC dans le pH de solution [75], Boudechiche et al. [76] ont présenté l'effet de pH de la solution ($> \text{pH}_{\text{PZC}}=2$).

V.7. Isothermes d'adsorption

V7.1.Modélisation avec les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption, et pour la détermination de la capacité d'adsorption de colorant RM sur notre charbon actif ; par l'utilisation de les équations des isothermes : Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich.

V.7.1.1. Application des modèles aux données expérimentales

V.7.1.1.1.Modèle de Langmuir

L'application du modèle de Langmuir pour la description d'isotherme d'adsorption obtenue pour le RM permet de calculer la capacité d'adsorption maximale de ce colorant testé (q_{max}), le coefficient de Langmuir K_L et ainsi le coefficient de séparation R_L . Le tracé de modèle de Langmuir est représenté sur la figure (V.14).

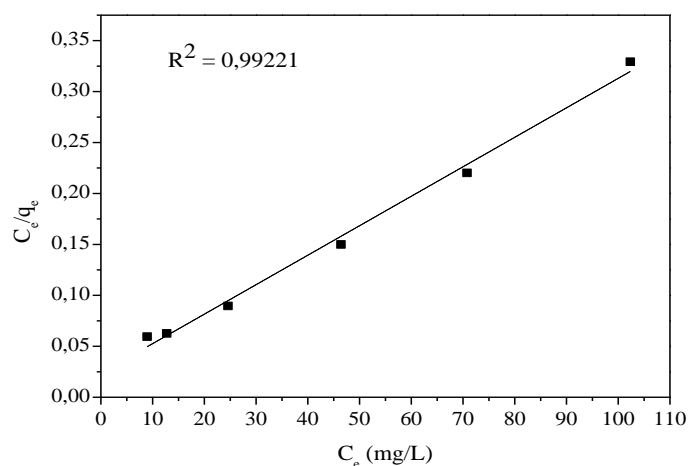


Figure V.14 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

V.7.1.1.2.Modèle de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich donne une indication sur l'hétérogénéité à la surface d'adsorbant. Le but de cette modélisation est pour calculer la constante K_F de Freundlich et le coefficient $1/n_F$ respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite issue de la représentation de $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$ pour le colorant étudiée sur la figure (V.15).

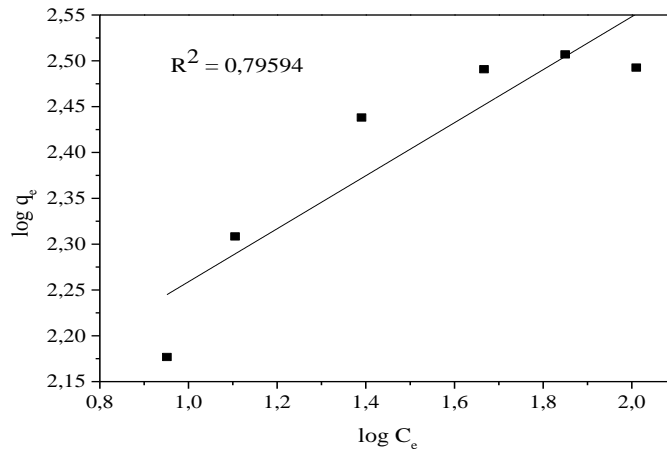


Figure V.15 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).

V.7.1.1.3.Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que la diminution de la chaleur de l'adsorption est linéaire et que l'adsorption est caractérisée par la distribution uniforme des énergies de liaison.

L'équation linéarisée (II.9) représentée sur la figure (V.16) permet de déterminer les constantes A_T et b_T de Temkin à partir de l'ordonnée à l'origine et de pente de la droite respectivement.

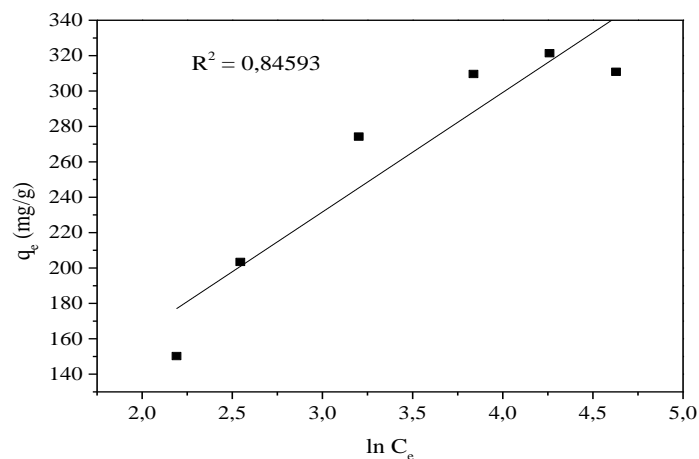


Figure V.16 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Temkin (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= 20±2°C).

V.7.1.1.4.Modèle de Dubinin-Radushkevich

L'utilisation modèle de Dubinin-Radushkevich est pour estimer la caractéristique de la porosité et de l'énergie libre apparente d'adsorption. Le but de cette modélisation est pour de déterminer la constante q_s et ainsi que l'énergie E . L'équation linéarisée (II.13) représentée sur la figure (V.17).

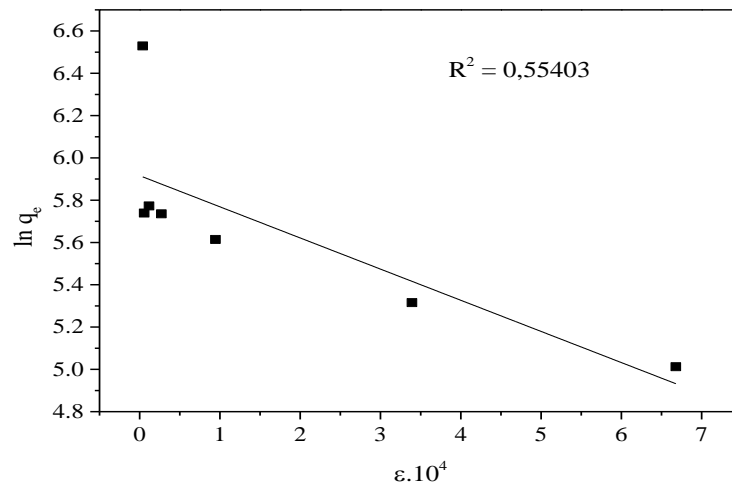


Figure V.17 : Isotherme d'adsorption selon le modèle de Dubinin-Radushkevich (dose du charbon actif= 0,3 g/L, temps de contact=240 min et T ambiante= $20 \pm 2^\circ\text{C}$).

V.7.1.2. Résultats de la modélisation

La représentation graphique d'isotherme d'adsorption de RM pour notre charbon actif est illustrée sur la Figure (V.18) et à partir de cette figure, ce qui signifie que l'isotherme d'adsorption de type L.

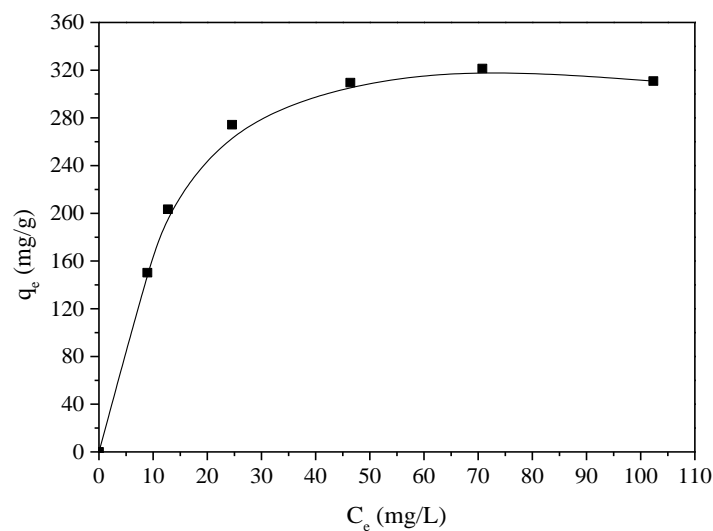


Figure V.18 : Isotherme d'adsorption du Rouge Maxilon sur le charbon actif.

Les résultats de la représentation graphique de chaque isotherme permettent de dresser le Tableau (V.4) qui donne les valeurs des constantes de chaque modèle mathématique ainsi que les coefficients de régression (R^2) rendant compte de la plus ou moins bonne corrélation entre la fonction et sa variable associée. Les résultats présentés sur le tableau (V.4).

Tableau V.4 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de colorant RM sur le charbon actif.

Langmuir		
R^2	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L(\text{L/mg})$
0,9922	346,021	0,012
Freundlich		
R^2	$1/n_F$	$K_F(\text{mg g}^{-1})(\text{mg L}^{-1})^{-1/n_F}$
0,79594	0,2892	93,2696
Temkin		
R^2	$A_T(\text{L/mg})$	$b_T(\text{J/mol})$
0,84593	1,53786	36,09021
Dubin-Radushkevich		
R^2	$E(\text{J/mol})$	$q_s(\text{mg/g})$
0,55403	1,8424	370,9028

Tableau V.5 : Constante adimensionnel (R_L) pour les différentes concentrations initiales.

concentration	50	70	100	120	150	170	200
R_L	0,62	0,544	0,455	0,410	0,357	0,329	0,294

Les résultats regroupés au tableau (V.4) et (V.5), montrent que l'isotherme d'adsorption est bien représentée par le modèle de Langmuir qui donne les valeurs de R_L appartiennent au domaine de validité ($0 < R_L < 1$) ; ce qui indique que l'adsorption est favorable, le coefficient de régression de 0,9922 avec une valeur de la capacité d'adsorption maximale est 346,021 mg/g. Donc nous avons confirmée par les données expérimentales du modèle de Langmuir que ce dernier est un bon ajustement.

Selon le modèle de Freundlich, la valeur de n_F est supérieure à 1 ($3,4578 > 1$), donc le procédé étudié est de type physique. Le coefficient de régression $R^2 < 0,90$, La pente $1/n$ est un indice de l'intensité de l'adsorption ou de l'hétérogénéité de la surface. Une situation telle que $1/n < 1$ est la plus commune et correspond à une isotherme de Langmuir normale de type L où l'adsorption s'avère favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ce qui signifie qu'un tel processus n'implique pas de forte interaction entre les molécules adsorbées [89]. L'adsorption du Rouge Maxilon sur le charbon actif étudiée ne suit pas donc l'isotherme de Freundlich.

Pour le modèle de Temkin, on donne la valeur de le coefficient de régression $R^2=0,84593$ indiquent que ce modèle ne décrit pas adéquatement les résultats expérimentaux. Les constants de Temkin ($A_T= 1,53786$ L/mg, $b_T= 36,09021$ J/mol).

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne permet pas un bon ajustement selon le coefficient de régression $R^2= 0,55403$ et l'énergie libre $E= 1,8424$ J/mol.

On peut conclure que notre charbon actif présente une capacité raisonnable par rapport aux autres adsorbants qui déjà étudiée. Cette capacité d'adsorption maximale est été comparée à celles trouvées par d'autres chercheurs en utilisant d'autres adsorbants (tableau V.6).

Tableau V.6 : Résultats comparatives.

Adsorbant	colorant	$q_{max}(mg/g)$	référence
CA. Noyaux de ZJ	Rouge Maxilon	346,021	Notre étude
CA, MA	Jaune Bezacryle	102,145	[63]
	Rouge Maxilon	75,758	
charbon de bois	Noir Eriochrome T		[82]
CA- noix de ziziphus mauritiana	Basic Yellow 28	200	[94]
CA-Ziziphus lotus	Basic Yellow 28	423,729	[76]
	Basic Red 46	306,748	

V.8. Validation des modèles cinétiques

Différents modèles de cinétiques ont été utilisés pour l'évaluation du mécanisme de la cinétique d'adsorption.

La modélisation cinétique de l'élimination du RM a été réalisée selon les trois modèles suivants :

V.8.1. Modèle de pseudo premier ordre

A partir de la forme linéaire (II.16), en trace le courbe $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps pour déterminer les différents paramètres de ce modèle ($q_{e\text{ cal}}$, k_1 et R^2). Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure (V.19) et le tableau (V.7).

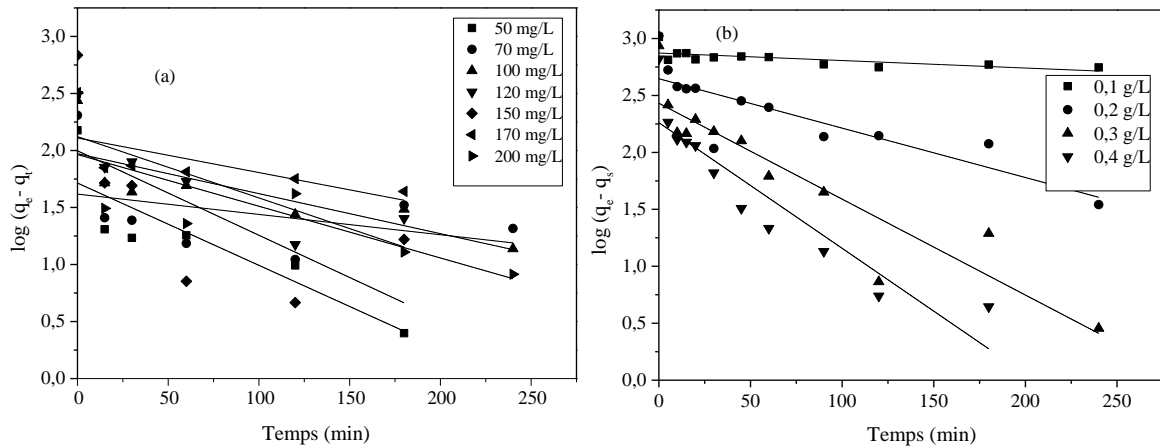


Figure V.19 : Modèles cinétiques « pseudo-premier-ordre » appliqués à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : a) Effet de la concentration initiale, b) effet de la dose du charbon.

V.8.2. Modèle de la cinétique de pseudo deuxième ordre

La cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés partir de la représentation linéaire de t/q_t en fonction du temps. Les valeurs des constantes (k_2 , $q_{e\text{ cal}}$ et R^2) sont regroupées dans le tableau (V.7) et la figure (V.20).

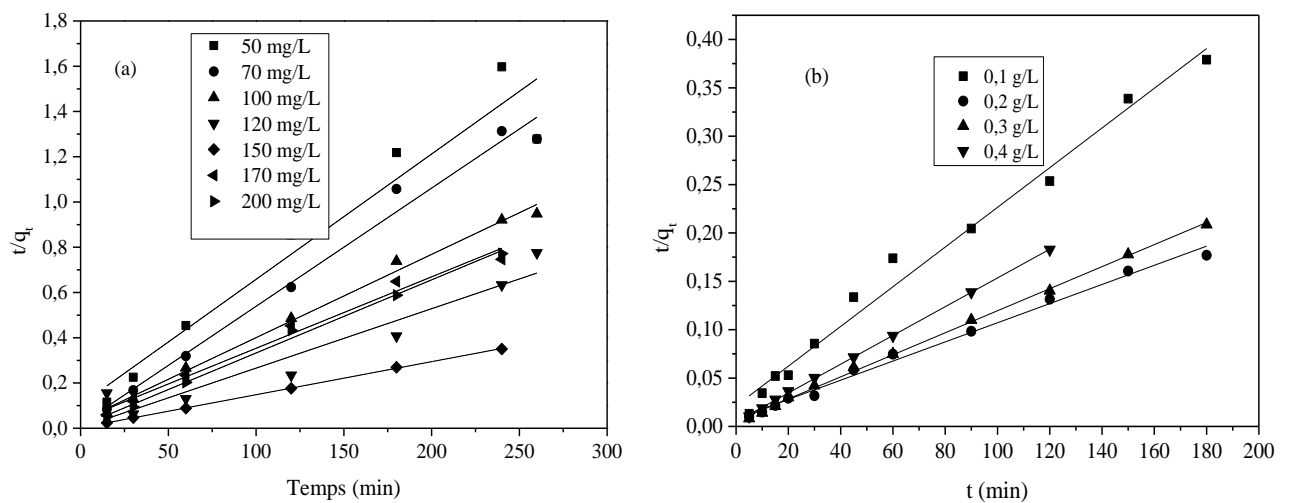


Figure V. 20 : Modèles cinétiques « pseudo-deuxième-ordre » appliqués à l'adsorption de colorant sur le charbon actif : a) Concentration initiale, b) la dose du charbon actif.

V.8.3. Modèle de la diffusion intra-particule

L'application de la forme linéaire du modèle cinétique intra particule permet de tracer la courbe $q_t = f(t^{1/2})$. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau et la figure (V.21) suivante :

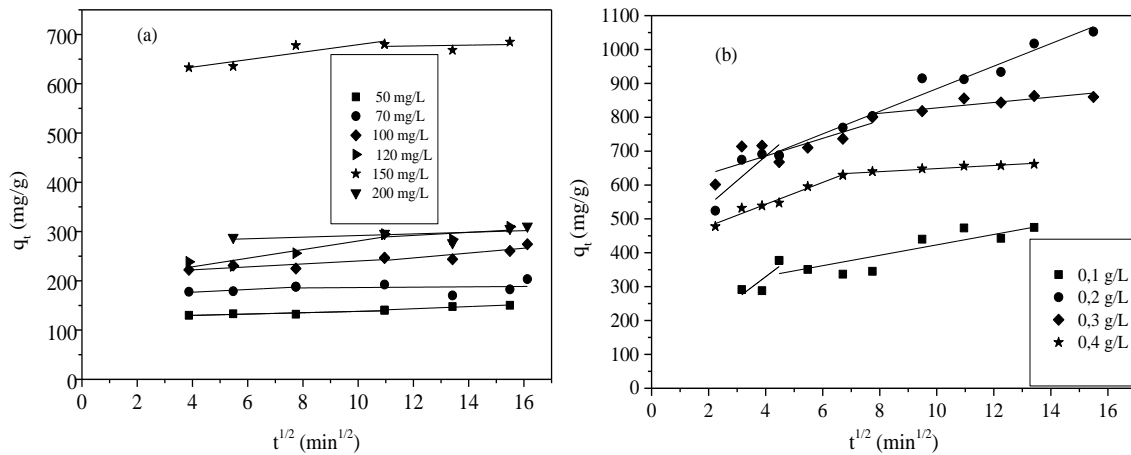


Figure V.21 : Modèles cinétiques «diffusion intra-particule» appliqués à l’adsorption de colorant sur le charbon actif : a) Concentration initiale, b) La dose du charbon.

Les résultats relatifs à la modélisation de la cinétique d’adsorption (pseudo- premier ordre, de pseudo- deuxième ordre) et du modèle intra-particule sont regroupés dans le tableau V.7 et le tableau V.8 respectivement.

Tableau V.7:Résultats de la modélisation de la cinétique d’adsorption de colorant RM.

		$q_{eexp}(mg/g)$	Pseudo-premier ordre			Pseudo-second ordre		
			R^2	$k_1 (min^{-1})$	$Q_{e cal} (mg/g)$	R^2	$k_2 (g/mg min)$	$Q_{e cal} (mg/g)$
m_{CA} (g/ L)	0,1	474,839	0,4251	$1,52 \cdot 10^{-3}$	745,47	0,706	$3,449 \cdot 10^{-5}$	735,294
	0,2	1052,463	0,7036	$1 \cdot 10^{-2}$	443,39	0,9912	$8,769 \cdot 10^{-5}$	1010,155
	0,3	862,777	0,8399	$1,94 \cdot 10^{-2}$	270,197	0,9992	$2,3 \cdot 10^{-4}$	877,193
	0,4	661,804	0,8392	$2,54 \cdot 10^{-1}$	182,377	0,9996	$4,549 \cdot 10^{-4}$	671,141
C_0 (mg/L)	50	150,2498	0,70218	$1,66 \cdot 10^{-2}$	51,806	0,9227	$2,9 \cdot 10^{-4}$	180,505
	70	203,4261	-0,0105	$4,10 \cdot 10^{-3}$	41,453	0,984	$1,610^{-3}$	191,5709
	100	274,268	0,5625	$8,08 \cdot 10^{-3}$	93,769	0,9933	410^{-4}	271,739
	120	309,600	0,5963	$1,237 \cdot 10^{-2}$	132,264	0,9091	$2,210^{-3}$	380,228
	150	684,868	0,292	$1,70 \cdot 10^{-2}$	99,319	0,9996	$9,410^{-4}$	684,932
	170	321,378	0,3433	710^{-3}	128,706	0,9804	$2,610^{-4}$	316,456
	200	310,849	0,5052	$1,0510^{-2}$	92,174	0,9951	$1,110^{-3}$	309,598

Tableau V.8: Constantes de diffusion intra-particulaire.

		C (mg/g)	$k_{int} (mg/g \cdot min^{1/2})$	R^2
C_0 (mg/L)	50	124,436	1,353	0,751
	70	165,861	2,761	0,809
	100	210,263	3,001	0,563
	120	193,448	8,745	0,814
	150	603,302	7,604	0,724
	200	275,4454	1,649	0,032
m_{CA} (g/ L)	0,1	74,7737	63,639	0,354
	0,2	395,724	72,339	0,624
	0,3	581,435	26,042	0,631
	0,4	413,696	32,338	0,958

D'après le tableau (V.7), le modèle pseudo premier ordre montre que les valeurs de coefficient de régression R^2 pour l'effet de la masse du CA et de la concentration initiale sont inférieures à 0,90 et les capacités expérimentales à l'équilibre ($q_{e \text{ exp}}$) sont différentes par rapport les valeurs de $q_{e \text{ cal}}$ estimées par ce modèle pour deux paramètres à examiner. Donc nous pouvons conclure que l'équation de cinétique de modèle pseudo premier ordre n'est pas applicable dans le cas de la décoloration du RM.

Les résultats obtenus montrent que le modèle pseudo-second ordre est le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption. Il représente des facteurs de régression élevés et les capacités d'adsorption calculées ($q_{e \text{ cal}}$) sont proches des quantités expérimentales ($q_{e \text{ exp}}$) pour les cas (la concentration initiale et la masse du CA).

L'application de l'équation Weber et Morris en portant qt en fonction de $t^{1/2}$ (figures V.21) permet d'évaluer les valeurs de k_{int} . Généralement l'ordonnée à l'origine est due à la présence d'une résistance de transfert de matière dans le film liquide [76]. Afin de prévoir le mécanisme impliqué dans le processus d'adsorption du RM sur le charbon actif. Si le tracé de la courbe est une droite linéaire et passe par l'ordonnée à l'origine confirme que la diffusion intra-particulaire joue un rôle important dans l'adsorption du colorant. La valeur de la constante C nous renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. En effet, la résistance aux transferts de masse est d'autant importante que la constante C est grande [76]. Dans cette étude, les résultats obtenus regroupés dans le tableau (V.8) montrent la majorité des coefficients de corrélation sont faible, indiquant la diffusion intra particulaire n'est pas un effet sur le mécanisme d'adsorption du RM sur le charbon actif.

V.9. Etude Thermodynamique

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [94].

L'évolution de $\ln(\rho k_d)$ en fonction de $1/T$ (figure V.22) nous a permis de déduire les grandeurs thermodynamiques relatives aux systèmes adsorbant/adsorbat étudiés. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (V.9).

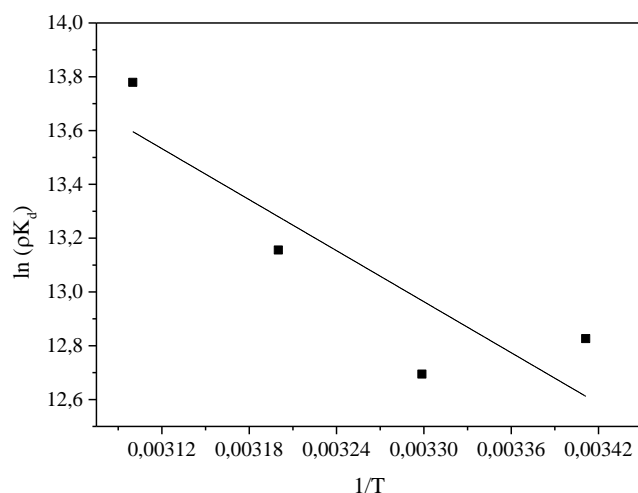


Figure. V.22 : Représentation de $\ln(\rho K_d)$ en fonction de la température ($1/T$).

Tableau V.9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption de RM par charbon actif.

ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol/K)	ΔG (KJ/mol)			
		293 K	303 K	313 K	323 K
26,542	0,195	-30,726	-32,652	-34,578	-36,504

Les valeurs négatives de ΔG du système charbon actif/RM indiquent que la réaction est spontanée. La valeur positive de ΔH confirme que la réaction d'adsorption du RM sur notre charbon actif est endothermique [95]. Par ailleurs, la valeur de l'enthalpie est inférieure à 40 kJ/mol ce qui traduit une adsorption de nature physique [78]. La variation d'entropie (ΔS) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. Dans notre cas la valeur de l'entropie est positive qui traduit l'augmentation du désordre à l'interface solide-liquide au cours de l'adsorption [78]. Les résultats comparatifs dans le tableau (V.10) suivant :

Tableau V.10 : Les résultats comparatifs avec les résultats de notre étude.

adsorbant	colorant	T (K)	ΔH (KJ/mol.K)	ΔS (KJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)	Références
CA-Ziziphus Jjiba	Rouge Maxilon	293	26,5418	0,1953	-30,726	Notre étude
		303			-32,652	
		313			-34,578	
		323			-36,504	
NaOHMMP	Bleu Méthylène	283	-4,836	$42,10 \cdot 10^{-3}$	-16.76	[78]
		293			-17.16	
		303			-17.57	
		313			-18.03	
CA-noyaux d'azérolier	Blue Turquoise GL	293	-327,34	-0,61	-148,61	[96]
		308			-139,55	
		323			-130,4	
		343			-118,11	

V.10. Application sur le rejet réel

Pour appliqué notre traitement sur un rejet réel d'unité textile de Boufarik (Blida), on prendre 100 mL d'un rejet réel (sans dilution) et 2 g/L du charbon actif avec une agitation pendant 48h. Une série d'analyse physicochimique a été réalisée avant et après le traitement ; les résultats obtenus sur le tableau (V.6) suivant.

Tableau IV.11 : Les résultats des analyses physicochimique avant et après le traitement.

	Avant	Après	Norme Algérienne	Rendement d'élimination (%)
DCO (mg/L)	163,8	<1	250	> 99
pH	7,06	6,42	6,5-8,5	/
Turbidité (NTU)	486,66	214,035	/	56,02
Conductivité (µs/cm)	1537	1213	/	42,16
Température	20,5	26,1	30	/

D'après ces résultats, on remarque une diminution de la turbidité, conductivité, DCO et le pH. Ce qui démontre que diminution de la matière organique pour le DCO ; ce dernier qu'il est dans les normes Algérienne sur le journal officiel (163,8<250 mg/L) [97]. La diminution de la turbidité s'explique que la diminution des matières en suspension et les particules colloïdes. On conclue que notre charbon actif est très bon adsorbant. Les espaces ioniques formées par la composition du charbon actif indiquent la diminution de la conductivité, aussi la diminution du pH.

V.11. Conclusion

La conclusion que nous avons obtenue de notre étude sur l'élimination du colorant cationique RM par l'adsorption sur un charbon actif a base des noyaux de *Ziziphus jujuba* en milieu aqueux comme suit :

- ✚ L'étude de l'influence de certains paramètres obtient les rendements d'élimination de ce colorant sur le charbon actif sont optimales dans les conditions opératoires suivantes : pH=10 ; la dose de charbon actif de 0,3-0,4 g/L ; des concentrations initiales en colorant de (50-70 mg/L).

- ✚ L'étude cinétique montre que mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second ordre. Le tracé des isothermes d'adsorption montre que le modèle de Langmuir représente parfaitement aux données expérimentales.
- ✚ L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du colorant RM sur le charbon est de type physique, et sa réaction est spontanée.



Conclusion Générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour objectif d'étudier l'élimination du colorant cationique (Rouge Maxilon) par le procédé d'adsorption sur le charbon actif.

Dans cette étude, nous avons utilisé les noyaux de *Ziziphus Jujuba* pour préparer un charbon actif, ces noyaux activés par voie chimique (l'acide phosphorique H_3PO_4).

Le charbon actif préparé a été caractérisé par différentes méthodes telles que l'analyse par Microscope électronique à balayage (MEB), rayon X par dispersion d'énergie (EDX), la détermination de l'air spécifique par BET et point de zéro charge (pH_{PZC}).

L'étude de l'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, le pH, la dose du charbon actif, la concentration initiale et la température ; sur le rendement d'élimination du colorant Rouge Maxilon sur notre charbon actif. Cette étude montrée que :

- Pour le temps de contact, le rendement d'élimination du Rouge Maxilon est très rapide jusqu'à l'élimination totale.
- L'augmentation du rendement d'élimination est légère avec l'augmentation du pH.
- La quantité de colorant Rouge Maxilon éliminée est favorisée par l'augmentation de la dose du charbon actif.
- L'augmentation de la concentration initiale du Rouge Maxilon accompagnée une diminution de rendement d'élimination.
- une légère amélioration du rendement d'élimination du Rouge Maxilon avec l'augmentation de la température allant de 20 à 50 °C.

Les résultats obtenus ont été adaptés aux modèles cinétiques, aux isothermes d'adsorption et étude thermodynamique.

- ✓ La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis de montrer que le modèle de Langmuir décrit parfaitement les résultats d'adsorption du colorant ; avec une valeur de la capacité d'adsorption maximale est 346,021 mg/g du type L.
- ✓ La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.
- ✓ L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du colorant RM sur le charbon est de type physique, et sa réaction est spontanée.

Les résultats des analyses physicochimiques obtenus après l'adsorption du rejet réel ; sur notre charbon actif sont satisfaisants.

Donc, on peut conclure que cette étude a démontré que les noyaux de jujube activés chimiquement peuvent être utilisés comme nouvel adsorbant pour le traitement des eaux contaminées par les colorants textiles.

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser dans le futur, on peut citer :

- ✓ Préparation de charbon actif du même paramètre de notre charbon actif (temps d'imprégnation, temps de carbonisation, température de carbonisation et même agent chimique H_3PO_4) et portons les noyaux à l'état brut pour faire une étude comparative.
- ✓ Préparation d'autre charbon actif à partir des déchets.
- ✓ Travailler avec d'autres colorants notamment les colorants anioniques.
- ✓ Confirmation de ces résultats obtenus et étude de l'effet d'autres paramètres expérimentaux sur la cinétique d'adsorption de ces colorants par chacun des matériaux testés pour un but d'optimisation.



Références

- [1] : Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V.S. Rathore and B.M.J. Pereira, 'Toxic Effects of Pulp and Paper-Mill Effluents on Male Reproductive Organs and Some Systemic Parameters in Rats', *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*, 18, 1, (2004) 1 – 7.
- [2] : M. Ali and T.R. Sreekrishnan, 'Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents – A Review', *Journal of Advances in Environmental Research*, 5, 2, (2001) 175 - 196.
- [3] : S. Colombani-Bosinco, « Elimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux ». Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [4] : M. Elkassimi, D. Meziane, S. Abouarnadasse, H. Azizi, « Elimination des colorants de l'industrie de textile par le charbon de bois ». *Proceeding de la 2ème conférence Maghrébine de Génie des Procédés*, 1998, 555-558.
- [5] : J.A. Moore, « Chimie organique moderne, travaux pratiques », MASSON, (1975).
- [6] : K. Mehjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités », Université de Tlemcen, (2010).
- [7] : F. Ramade « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 110 (2000).
- [8] : A. Benaissa. Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de Master en chimie, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemen. 20/06/2012.
- [9] : A Hamidi, F. Benzina. Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textile par la méthode d'adsorption en solution aqueux. Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, 06/2017.
- [10] : M. Lemonnier, M. Viguier, « Les textiles et leur entretien ». Editions Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105.
- [11] : J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes ». Editions Eyrolles, 161, 1961.
- [12] : J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, « Chimie organique, 3. Composés organiques complexes ». Editions Flammarion Sciences, Paris 6e, (1974) 232-235.
- [13] : I. Brossard, « Technologie des textiles ». 4ème Editions DUNOD, Paris, 1970, 254.
- [14] : Reffas A. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [15] : J. Foussereau. contact dermatitis to basics RED 46. *Contact Dermatits*, 22 (1986) 68-70.
- [16] : M.T. Lizaso, I. Moneo, B.E. Garcia, S. Acero, S. Quire, A.I Tabar. Identification of allergens involved in occupational asthma due to carmine dye. *Ann. Allergy Asthma Immunol*; 84 (2000) 549-552.
- [17] : T. Robinson., G. McMullan., R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77 (2001) 247-1155.
- [18] : E. Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse, Université de Marne-La-Vallée. 2004.

- [19] : M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poulis, I. kiridis, S. Malato, Sol. Energy 77 (2004) 591-600.
- [20] : P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.
- [21] : N. Bougdah. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [22] : Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [23] : Kayser, Heinrich. "Über die Verdichtung von Gasen an Oberflächen in ihrer Abhängigkeit von Druck und Temperatur". Annalen der Physik und Chemie. 248 (4): (1881) 526–537.
- [24] : F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications" Academic Press 2nd edition (2014).
- [25] : L-M Sun, F. Meunier, N. Brodu, M-H Manero "Adsorption - Aspects théoriques" techniques de l'ingénieur J2730 V2 (2016).
- [26] : C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.
- [27] : N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [28] : A. Bouaziz. Biosorption du nickel par la biomasse Pleurotus mutilus, Ecole Nationale polytechnique, juin, 2009.
- [29] : R. Kanouri, A. Labide. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université KasdiMerbah-Ouargla, 2012/2013.
- [30] : O. ABID. Adsorption par charbon actif de micropolluants organiques en solution aqueuses, Thèse Institut National polytechnique de Toulouse (1987).
- [31] : R. A. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, Pillared Clays and pillared layered solids, IUPAC, pure Appl. Chem., 71, (1999) 2367-2371.
- [32] : L. Yu, Y-M. Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based meso porous activated carbon. J. of Environmental chemical Engineering 2 (2014) 220-229.
- [33] : F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).
- [34] : Auta M., Hameed B.H. Chitosan-clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352-361.
- [35] : Salleh M.A.M., Mahmoud D.K., Karim W.A., Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes : a comprehensive review, Desalin.280 (2011) 13.
- [36] : E. Mechrafi. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse de doctorat. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat. Maroc. (2002).

- [37] : H. Montacer. Contribution a l'étude du devenir de la terbulazine dans le sol et l'eau. Doctorat d'état. Univ. Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat(1999).
- [38] : ANN. ARBOR. Carbon adsorption Hand Book. Science Publication (1978).
- [39] : Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974), A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical, Colloid Interface Science, 47, (1974) 755-765.
- [40] : Freundlich HMF., « Over the adsorption in solution », J. Physical. Chem. 57, 1906, 385-471.
- [41] : O. S. Joseph and H. B. Mark. Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [42] : S. A. Al-jlil. Equilibrium study of adsorption of cobalt ions from Wastewater using Saudi roasted date pits, Research Journal of Environmental Toxicology, V 4, 1 (2010) 1-12.
- [43] : T. Daoud. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007.
- [44] : E. Demirbas, Adsorption of cobalt (II) ions from solution onto activated carbon prepared from hezlmuts shells, Adsor. And Technology, V21, N10 (2003).
- [45] : F. C WU, R.L Tseng, Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitine Water Research, 35 (2001) 613-618.
- [46] : A. F. Hussain, Adsorption of cobalt (II) from aqueous solution on selected Iraqi clay surface, National Journal of chemistry, 30(2008) 229-250.
- [47] : O. Baghriche. Contribution de methodes destructive (Photolyse et P.O.A's) et non destructive a l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et Rouge congo) en solution aqueuse. Mémoire de Magister, Université Mentouri (2006).
- [48] : I. Langmuir, « The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum », J. Am. Chem. Soc. 40, (1918) 1361-1403.
- [49] : N. KANNAN, M. M. SUNDARAM, « Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons: a comparative study », Dyes and Pigments 51 (2001) 25-40.
- [50] : L. LIAN, L. GUE, C. GUE, « Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite », Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 126-131.
- [51] : S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.
- [52] : M. J Temkin and V. Pyzhev, Recent modifications to langmuir isotherms, Acta physicochimica. U. R. S., V12 (1940) 217-222.
- [53] : ALOK MITTAL, DIPIKAKAUR, JYOTI MITTAL. "Batch and bulk removal of a triarylmethane dye, Fast Green FCF, from wastewater by adsorption over waste materials". Journal of Hazardous Materials, 163, (2009)568-577.
- [54] : Y. s. Ho, McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, Press Biochemistry, V34, Issue 5, (1999) 45-465.
- [55] : S. Aggoun, M. Goudjil. Etude de la biosorption d'un colorant synthétique en milieu aqueux sur un matériau d'origine végétal. Mémoire de Master. Université de khemis miliana (2016).

- [56] : [http://www.fr.wikipedia.org/wik/charbon actif](http://www.fr.wikipedia.org/wik/charbon_actif).
- [57] : [http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon activé](http://www.fr.wikipedia.org/wik/Carbon_activé).
- [58] : Med. A. Madani. Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite). Mémoire de Master. Université Mohamed Khaider – Biskra, 06/2014.
- [59] : SATONAKA, S., T. ISOBE, and T. KAYAMA, Preparation of activated carbon with phosphoric acid from waste liquors, waste sludges and waste from deinking Research Bulletins of the college Experiments Forests. . 2,41 (2000) 551-560.
- [60] : J. Rodriguez. preparation and caractérisation of activated carbon from eucalyptus kraft lignin. carbon, 31(1) (1993) 87-95.
- [61] : Reinoso, F.R. and M.M. SABIO, Activated carbons from lignocelulosic materials by chemical and physical activation: an overview. Carbon, 30 (7)(1992) 1111- 1118.
- [62] : N.J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination des polluants organiques ; Thèse de Doctorat ; Université de Toulouse ; (2010).
- [63] : A. Hamidi, F. BEZZINA. Etude de l'élimination des colorants de l'industrie de textile par la méthode d'adsorption en solutions aqueuses, Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, 2016/2017.
- [64] : O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [65] : R. Malika, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [66] : Y. M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.
- [67] : J. De Laat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle. Université de poitiers (1988).
- [68] : M. Smisek and S. Cerney, Active carbon. Manufacture properties and applications. Elsevier Publishing Company Amsterdam (1970).
- [69] : J. T. Cookson, Adsorption Mechanismes : the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption Handbook. Edited by Chermisinoff P. N. and Ellerbusch F ; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [70] : J. S. Matson and H. B. Mark, Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution. Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [71] : V. L. Snoyink and Weber W. J., Environ Sci. Tech. 1,3, (1967) 228-234.
- [72] : A. Khaled, A. El Nemr, El-Sikaily, Ola Abdalwahab, Removal of direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel : Adsorption isotherm and Kinetic studies. J. Hazard. Mat. 165 (2009) 100-110.
- [73] : M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. J. Am. Water Works Assoc. 56 (1964) 191.
- [74] : Mukana.al, Préparation des charbons actifs .partir des sciures de Bagasse de canne sucre, des bois de Ntola et Lifaki impr.gn.es dans des solutions de soude caustique. Rev. Cong.Sci.Nul, 16(1) (2000) 84-92.

- [75] : Maria Emilia Fernandez,a,b, Gisel Vanesa Nunella,b, Pablo Ricardo Bonellia,b, Ana LeaCukiermana. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products* 62 (2014) 437–445.
- [76] : N. Boudechiche, M. Fares, S. Ouyahia, H. Yazida, M. Trari, Z. Sadaouia. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal* 146 (2019) 1010–1018.
- [77]: A. Namane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 ; *Journal of Hazardous Materials B* 119 (2005) 189–194.
- [78]: M. Bounaas, A. Bouguettoucha, D. Chebli, A. Reffas, J. Manuel Gatica, A. Amrane. Batch Adsorption of Synthetic Dye by *Maclura Pomifera*, a New Eco-Friendly Waste Biomass: Experimental Studies and Modeling. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2019. DOI : <https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0063>.
- [79] : M. Daoud et O. Benturki. Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile. *Revue des Energies Renouvelables SIENR'14 Ghardaïa* (2014) 155 – 162.
- [80] : P. Mohebbi, M. Parvini, H. Zavar Mousavi, Removal of Erythrosine Dyes from Aquatic Environment Using *Ziziphus nummularia* Kernel, *Iranic J. Energy & Environ.*, 5 (4) (2012). 400-406.
- [81] : M. Gueye, J. Blin, C. Brunschwing, Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec H_3PO_4 . 6^{ème} Edition, journées Scientifiques du ZiE Ouagadougou(2011).
- [82] : C.KHOULALENE, S SEMMAR S. Etude Cinétique et Thermodynamique de l'adsorption du Noir Eriochrome T sur le Charbon. Mémoire de Master. Université A. MIRA – Béjaïa (2016).
- [83] : M. J. Ahmed, S. K. Dhedan. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibra*. 317 (2012) 9-14.
- [84] : Emna ERRAIS« Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques» thèse de doctorat Université de Strasbourg 2011.
- [85] : AGOUD H. BELATTAF K. Elimination d'un colorant textilebasique par adsorption sur le tuf de Tinebdar. Mémoire de Master, Université A. MIRA - Béjaïa - Faculté des Sciences Exactes, 18/06/2015.
- [86] : S. Kaouah , S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, Z. Bendjama. Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (*oleaster*) by H_3PO_4 for the removal of Basic Red 46, *J.Clean. Prod.* 54 (2013) 296-306.
- [87] : B. Y. Bounedjar, C. Merhati. Application des sels de ferrates (VI) synthétisés, pour l'élimination de polluants d'origine hospitalière. Mémoire de Master, Université DJilali Bounaama de Khemis Miliana, 2017/2018.
- [88] : N. ABIBSI. Réutilisation des eaux usées épurées par filtres plantés (Phytoépuration) pour l'irrigation de l'espèce verte. Application a un quartier de la ville de Biskra,

- Mémoire de Magister en Hydraulique, option : Hydraulique Urbaine. Université Mohamed Khider, Biskra, (2011).
- [89] : F. Mansotte et E. Jestinne. Les rejets liquides des établissements de santé : caractérisation à la source et impact sur l'environnement marin côtier. Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales de la Seine Maritime, Agence de l'eau de la Normandie, Nanterre, 7 p, 2000.
- [90] : Mansotte F et Jestinne E. Les rejets liquides des établissements de santé : caractérisation à la source et impact sur l'environnement marin côtier. Direction Départementale des Affaires Sanitaires et Sociales de la Seine Maritime, Agence de l'eau de la Normandie, Nanterre, 7 p, 2000.
- [91]: S.D. Khattri, M.K. Singh, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1089–1094.
- [92] : N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S. Agarwal, Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies, *J. Colloid Interface Sci.* 362 (2011) 457–462.
- [93]: A. Regti, A. El Kassimi, M.R. Laamari, M. El Haddad, Competitive adsorption and optimization of binary mixture of textile dyes: a factorial design analysis, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 24 (2017) 1–9.
- [94] : Rytwo, G., Ruiz-Hitzky, E., ENTHALPIES OF ADSORPTION OF METHYLENE BLUE AND CRYSTAL VIOLET TO MONTMORILLONITE. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 71 (2003) 751.
- [95] : N. Gherbi, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie, (2008).
- [96] : Zeggai S, Kherchouche L. Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif. Mémoire de Master, Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana, 2018/2019.
- [97] : JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26, Industrie de textile p 09, 24 Rabie El Aouel 1427, 23 avril 2006.



Annexes

Annexes A : Les produits utilisés.



Figure A.1: *Ziziphus jujuba*.



Figure A.2: Noyaux de *Ziziphus jujuba*.



Figure A.3: Charbon actif.



Figure A.4: Rouge Maxilon.



Figure A.5: Chlorure d'hydrogène (HCL).



Figure A.6: Hydroxyde de sodium (NaOH).



Figure A.7: Nitrate de potassium (KNO₃).

Annexes B : Les solutions des expériences.



Figure B.1 : Solution de 100mg/L.

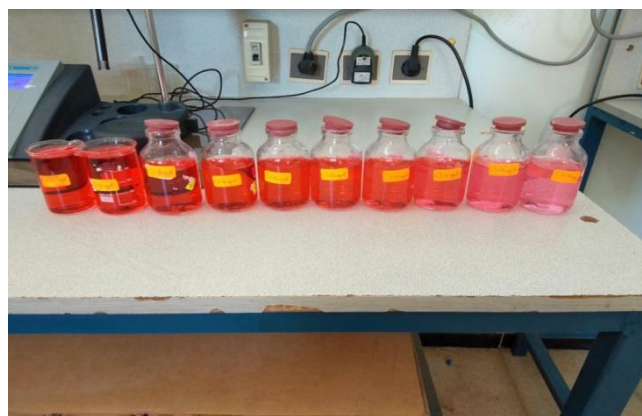


Figure B.2: Gamme de concentration allant de 0 à 100 mg/L (courbe d'étalonnage).



Figure B.3: Solution de KNO₃ pour déterminer pH_{pzc}.

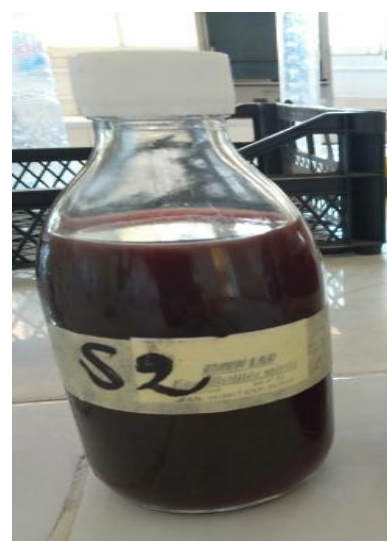


Figure B.4: Rejet réel.



Figure B.5: Détermination de la masse apparente ρ_{app} .

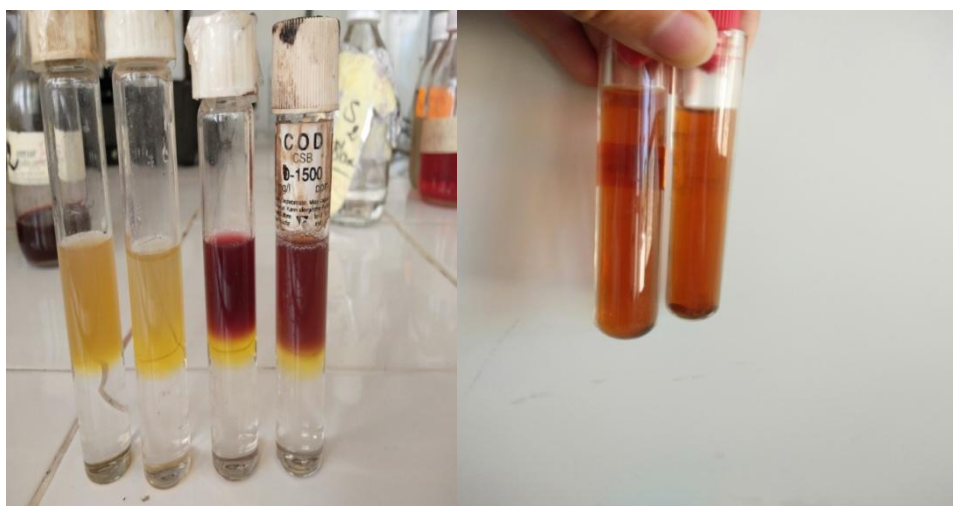
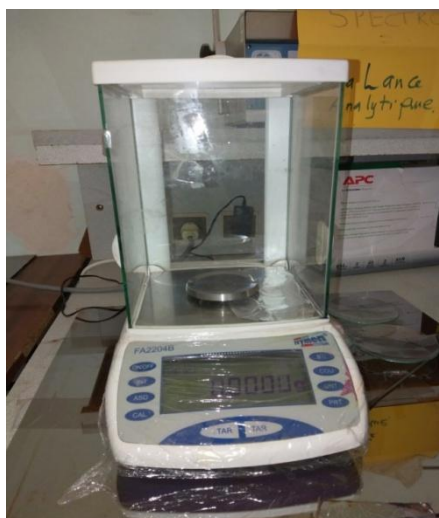


Figure B.6: Rejet réel avant et après le traitement du DCO.



Figure B.6: Acide sulfurique (3,5mL) et bichromate de potassium (1,5mL).

Annexes C : Les dispositifs expérimentaux.**Figure C.1 : les agitateurs.****Figure C.2 : Balance.****La centrifugeuse**

La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse pour assurer la séparation de la solution hétérogène du Rouge Maxilon/charbon actif avant de faire les analyses UV- visible.

Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est un appareil qui permet de mesurer l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée du type spectrophotomètre UV-2006.



Figure C.3 : Spectrophotomètre UV-2006.

Mesure de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Principe : La DCO est la quantité d'oxygène équivalente à la quantité d'oxydant chimique utilisé pour dégrader les matières organiques et minérales par voie chimique. La DCO en milieu aqueux, est déterminée en milieu très oxydant sur des échantillons non décantés ni filtrés.

Mode opératoire : La détermination de la DCO se fait en quatre étapes : Dans un tube à essai en quartz, l'échantillon d'eau (2,5 mL) est mélangé à 1,5 mL de solution de digestion comprenant l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4), le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) et le sulfate de mercure ($HgSO_4$) en milieu acide sulfurique (3,5mL) contenant le sulfate d'argent (Ag_2SO_4).

Ce mélange est porté à reflux à une température de 148 °C pendant 2 heures dans un bloc chauffant à plusieurs postes (Lovibond). Après chauffage et refroidissement des tubes à essais pendant au moins 30 min à température ambiante, les échantillons de DCO sont mesurés dans un photomètre.



Figure C.4 : Plaque chauffante.



Figure C.5: photomètre.

Turbidité

La turbidité représente l'opacité d'un milieu trouble. Elle mesure l'intensité lumineuse à travers un liquide est censée de mesurer la quantité des matières en suspensions contenues dans un fluide. La turbidité traduit la propriété optique responsable de la dispersion et de l'absorption de la lumière. La turbidité est donc fonction de la concentration, de la taille, de la forme et des coefficients de réfraction des particules en suspension [91].

Les unités utilisées pour exprimer la turbidité proviennent de la normalisation ASTM (American Society for Material) qui considère que les tris unités suivantes sont comparables : Unité JTU (Jackson Turbidity Unit)= Unité FTU (Formazine Turbidity Unit)= Unité NTU (Nephelometrie Turbidity Unit) [92]. On a pris 30 mL de la solution et mesuré dans un turbidimètre (Turb 555 IR).



Figure C.6: Turbidimètre.

Conductivité

La présence des ions confère à l'eau une certaine conductivité électrique due aux déplacements de ces charges dans l'eau. Sa mesure donne une idée sur la salinité d'une eau usées le degré d'impureté de cette eau, ainsi plus la concentration ionique des sels dissous est grande et plus la conductivité est grande [93].

On a mesuré directement la conductivité de nos échantillons par un conductimètre (inlabo Con 720) muni d'une électrode conductimétrique (WTW Con 325).



Figure C.7: Conductimètre.

Température

Thermostat est un dispositif permettant de maintenir un système à une température relativement stable. On a varié la température allant de 20 à 50°C dans un bain thermostat placé avec un réacteur double parois. On met 0,2 g/L de l'adsorbant dans une solution de concentration 50 mg/L avec une agitation pendant 240 min.



Figure C.8: Thermostat placé avec un réacteur à double parois.



Figure C.9: pH-mètre.