

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mirade Bejaia



**Faculté de
Technologie Département de Génie de
procédés
Laboratoire de Génie de l'environnement**

**Mémoire
ENVUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE**

Master

**Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des
Procédés Spécialité: Génie des Procédés de l'environnement**

Présenté par

Kamel BETTACHE

Thème

**Elimination du colorant textile le Rouge Azucryl par adsorption sur un
charbon actif ferromagnétique préparé à partir de mélange de déchets végétaux**

Soutenu le 00/07/2023

Devant le jury composé de:

Nom et Prénom	Grade	Etablissement	
Mr YAHIAOUI Idris	Professeur	Université de BEJAIA	Président
Mr BOUDRAHEM Farouk	Professeur	Université de BEJAIA	Examineur
Mme KHENNICHE Lamia	MCA	Université de BEJAIA	Encadrante
Mme MADIKatia	MCB	Université de BEJAIA	Co-encadrante

Année Universitaire: 2022/2023

Remerciements

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadrante, Madame L. KHENNICHE, pour ses conseils judicieux, sa patience et surtout pour sa conscience, son sérieux et pour le fait qu'elle n'a ménagé aucune effort pour mettre à ma disposition tous les moyens nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements au Professeur

I. YAHIAOUI pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury de ce mémoire. Je tiens également à remercier le Professeur F. BOUDRAHEM pour avoir accepté d'évaluer ce modeste travail et de faire partie de ce jury.

Je tiens à remercier aussi Mme K. MADI pour son aide et sa disponibilité.

Je remercie tous les enseignants du département de Génie des Procédés qui ont contribué à ma formation.

Je présente également mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma chère mère qui a été toujours présente pour moi, pour son amour, ses conseils et son soutien inconditionnel tout au long de mon parcours.

Que dieu te garde chère mère

Kamel

SOMMAIRE

Liste des
figuresListedestablea
ux

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I :Synthèsebibliographique

Partie I :Originedelapollutiondel'eauetprésencedescolorantsdansl'environnement

I .1.Pollutiondel'eau	4
I .1.1.Selonlanaturedupolluant.....	4
I .1.2Selonl'originedelapollution.....	5
I .2.Colorantstextiles.....	6
I .2.1Généralités.....	6
I .2.2.Classement	6
I .2.2.1.Selonlastructurechimique.....	7
I .2.2.2.Selonledomained'application(classificationtinctoriale).....	8
I .3.Toxicitedescolorants.....	10

PartieII :Procédédetraitementedeseauxcolorés

I .4.Procédédetraitementedeseauxcolorés	12
I .5.Généralitéssurleprocédéd'adsorption	12
I .5.1 typesdel'adsorption	13
I .5.1.1Adsorptionphysique	14
I .5.1.2.Adsorptionchimique	14
I .5.2.Mécanismed'adsorption	14
I .5.3.Facteurs influençant l'adsorption	14
I .5.4.Cinétique d'adsorption	15
I .5.4.1.Modéledepseudopremierordre.....	16
I .5.4.2.Modéle depseudo -seconde ordre.....	16
I .5.4.3.lomodèle dediffusionintra- particulaire	16

□ .5.5. Equilibre d'adsorption-isotherme d'adsorption.....	17
□ .5.5.1. Isotherme de type L (Langmuir)	18
□ .5.5.2. Isotherme de type S (Sigmoide)	18
□ .5.5.3. Isotherme de type H	18
□ .5.5.4. Isotherme de type C	18
□ .5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption	19
□ .5.6.1. Modèle de LANGMUIR	20
□ .5.6.2. Modèle de FREUNDLICH.....	22
□ .5.8. Adsorbants.....	24
□ .5.8.1. Définition	24
□ .5.8.2. Types d'adsorbants.....	25
□ .5.8.3. Procédés de fabrication de charbon actif.....	26
□ .5.8.4. Caractéristique du charbon actif.....	27
□ .5.9. Charbon actif ferromagnétique.....	28

Références bibliographiques

Chapitre □ : MATERIEL ET METHODES

□ .1. Préparation et caractérisation du charbon actif utilisé.....	30
□ .1.1. Origine du précurseur.....	30
□ .1.2. Préparation du charbon actif.....	30
□ .1.3. Caractérisation des charbons préparés.....	31
□ .1.3.a. Détermination du pH de point de charge zéro.....	31
□ .1.3.b. Spectroscopie infrarouge de FOURIER (FTIR).....	31
□ .1.3.c. Analyse par diffraction des rayons (DRX).....	32
□ .2. Caractéristique physico-chimique des produits utilisés	32
□ .3. Méthodes et Appareils de mesures.....	33
□ .3.1. Préparation des solutions du colorant.....	33
□ .3.2. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV-VISIBLE.....	33
□ .3.3. Détermination de la courbe d'étalonnage.....	34
□ .3.4. Procédure expérimentale de l'adsorption du colorant RA sur le charbon actif.....	34
□ .3.5. Calcul de la quantité adsorbée.....	35
□ .3.6. Rendement d'adsorption	35

Références bibliographiques

Chapitre I : Etude de l'élimination du colorant du ROUGE AZUCRYL par adsorption sur le charbon ferromagnétique préparé

I.1. Caractéristique du charbon actif magnétisé.....	36
I.1.a. Analyse de la chimie de surface.....	36
I.1.b. Analyse structurale : Diffraction des Rayons X (DRX).....	38
I.2. Etude du processus d'adsorption.....	39
I.2.1. Influence du temps de contact adsorbant-adsorbé.....	40
I.2.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbé.....	40
I.2.3. Modélisation de la cinétique de l'adsorption.....	40
III.2.3.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	41
III.2.3.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	42
III.2.3.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	43
I.2.5. Effet de pH initial de la solution.....	46
I.2.6. Effet de la température - Etude thermodynamique.....	47
I.2.7. Isothermes d'adsorption.....	51
I.2.8. Modélisation de l'adsorption de colorant Rouge Azucryl sur le charbon préparé.....	52
Références bibliographiques	

CONCLUSION GENERALE	53
----------------------------------	----

Reference bibliographique

Liste des figures

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Figure □.1: (E)-diphényldiazène donné comme exemple pour illustrer un colorant Azoïque	7
Figure □.2 : (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène) donné comme exemple pour illustrer un colorant anthraquinonique	7
Figure □.3.2: (1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one donné comme exemple pour illustrer un colorant anthraquinonique	7
Figure □.6: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbatause ind'un grain	14
Figure □.7: les différentes courbes des isothermes d'adsorption	18
Figure □.8: Isotherme d'adsorption de Langmuir	20
Figure □.9 : (a) Représentation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich ; (b) Représentation de la forme linéaire de Freundlich	22
Figure □.10: Dimension de pores pouvant exister dans un charbon actif	28
Figure □.11 : Séparation magnétique des matériaux en milieux aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou d'un séparateur magnétique	29

Chapitre II: Matériel et méthodes

Figure □.1: le pH-mètre utilisé	31
Figure □.2: le spectromètre UV-Visible utilisé pour mesurer des solutions préparées	33
Figure □.3: Courbe d'étalonnage de RA	34
Figure □.4: Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption	35

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure □.1: Spectre infrarouge de CAF	37
Figure □.2: Spectre de la diffraction X de CAF	38

Figure □.3 effet de temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur la quantité adsorbée sur le CAF	39
Figure □.4 Modélisation de la cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Azucryl pour différentes concentrations initiales sur le CAF modèle pseudo premier ordre	41
Figure □.5 Modélisation de la cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Azucryl pour différentes concentrations initiales sur le CAF modèle pseudo second ordre	42
Figure □.6 Représentation de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le CAF	44
Figure □.7 Effet de la masse de charbon préparé sur la quantité de RA adsorbée sur le CAF	45
Figure □.8 Effet de pH initial de la solution sur la quantité adsorbée sur le CAF	48
Figure □.9 Effet de la température sur la quantité de colorant RA sur le CAF	48
Figure □.10 Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la température ($1/T$)	49
Figure □.11 Isotherme d'adsorption du colorant Rouge Azucryl	51
Figure □.12 Comparaison des quantités de colorant adsorbées expérimentales et calculées sur le CAF avec le modèle de Langmuir et de Freundlich	53

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre I: Synthèse bibliographique

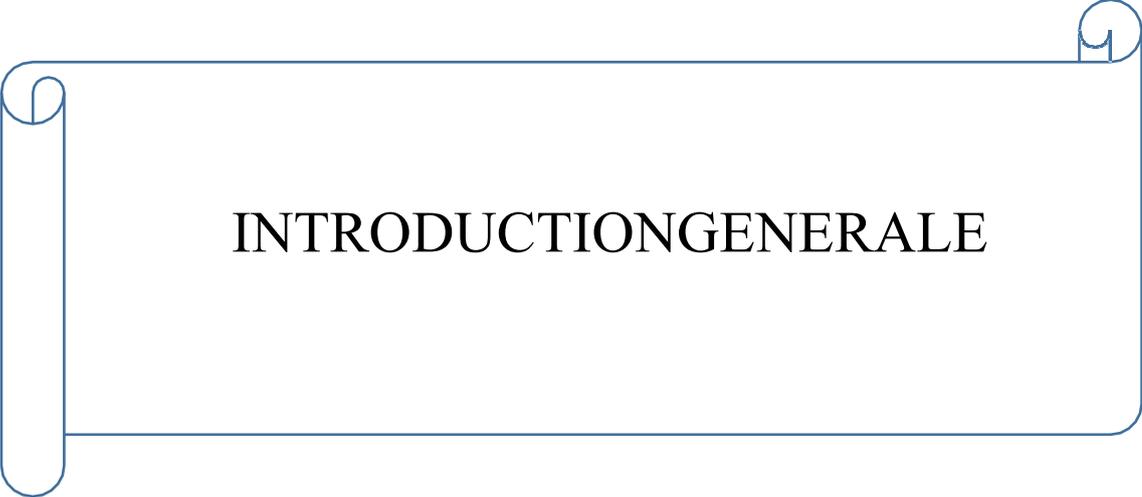
Tableau □.1: Les groupements chromophores et auxochromes...	6
Tableau □.2: Classification des colorants...	9

Chapitre II: Matériel et méthodes

Tableau □.1: Caractéristiques physico-chimiques des produits chimiques utilisés...	32
--	----

Chapitre III: Résultats et discussions

Tableau □.1: Groupement fonctionnel correspondant au spectre infrarouge de CAF	38
Tableau □.2 : Quantité du colorant de Rouge Azucryl adsorbée à l'équilibre sur le charbon préparé ferromagnétique	40
Tableau □.3: Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur charbon CAF	43
Tableau □.5 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le Charbon CAF	52
Tableau □.6 : Paramètres relatifs aux modèles Langmuir et Freundlich	52



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

En Algérie, l'eau est une ressource rare, fragile et inégalement répartie sur l'ensemble du territoire. La demande en eau est continuellement en augmentation et l'utilisation des eaux de surface s'avère une nécessité incontournable. Des pénuries d'eau conjoncturelles ou structurelles sont constatées. En plus des tensions liées à la ressource en eau, s'ajoutent la dégradation de l'écosystème et de la biodiversité causée par l'intervention anthropique amplifiée par les déficits hydriques ; Dans une optique quantitative, l'Algérie à l'horizon 2030 envisage la mobilisation de 2 milliard de m³ supplémentaires faisant passer la capacité nationale de mobilisation des ressources hydriques superficielle à plus de 10 milliard de m³. Cependant avec moins d'importance, l'optique qualitative vient à la prérogative des secteurs hydrauliques, dans certaines régions elle est plus souvent médiocre à cause des concentrations très importantes de substances dissoutes et en masse polluante [1].

Actuellement, les rejets contenant des colorants en quantités relativement importantes, constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, le secteur de l'eau de mer est caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, un traitement sera donc nécessaire pour dégrader ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement [2].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants des effluents industriels, notamment ceux issus de l'industrie textile. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé [3].

Plusieurs recherches se sont intéressées à l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption [4].

Le présent travail, est une modeste contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant textile appelé Rouge AZUCRYL, utilisé par l'entreprise textile ALCOVEL d'Akbou (Algérie) par l'adsorption sur un charbon actif ferromagnétisé préparé à partir d'un mélange de deux déchets à savoir, le marc de café et les coquilles de noix.

Nous avons structuré l'ensemble du manuscrit en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur le charbon actif, l'adsorption et quelques travaux de la littérature relatifs à l'élimination des molécules organiques, notamment les colorants textiles sur des charbons actifs préparés à partir de déchets de marc de café et de la coque de noix.

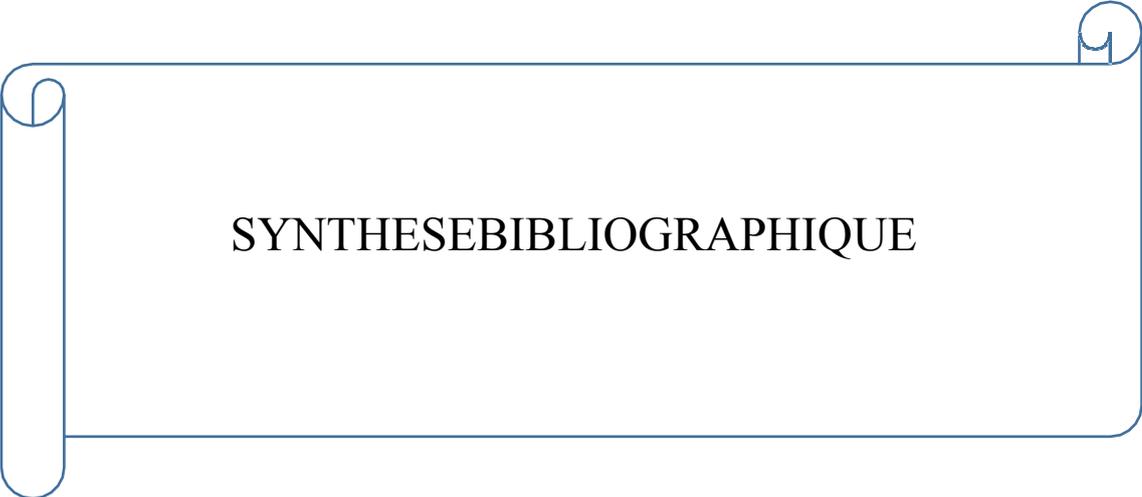
Le deuxième chapitre porte sur la description du protocole de préparation de charbon actif à partir de déchets choisis ainsi que les techniques de caractérisation utilisées pour déterminer quelques caractéristiques physico-chimiques des matériaux testés. La procédure expérimentale de mise en œuvre de ces expériences d'adsorption du colorant textile (RA) sur les charbons testés a également été décrite.

Le troisième chapitre est scindé en deux parties ; la première partie est consacrée à la présentation de quelques caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif préparé à partir des deux déchets à savoir le marc de café et les coques de noix ; la seconde partie porte sur l'étude de l'effet de quelques paramètres susceptibles d'affecter l'adsorption du colorant choisi, en l'occurrence le Rouge AZUCRYL sur le charbon préparé. La modélisation de la cinétique, de l'isotherme d'adsorption ainsi que l'étude thermodynamique du processus ont également été incluses dans ce chapitre.

Une conclusion générale et quelques perspectives sont présentées à la fin du manuscrit.

REFERENCESBIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Mohamed Zine BELHADJ. Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda. Doctorat sciences (2017) Université Mohamed Khider Biskra
- [2] BENABBAS Khaled. Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant. Thèse de doctorat 3^{ème} Cycle (2020); Université Badji Mokhtar – Annaba
- [3] Ali Soltani, Mehdi Faramarzi, Seyed Aboutaleb Mousavi Parsa ; A review on adsorbent parameters for removal of dye products from industrial wastewater; *Water Quality Research Journal*; 56,4,181
- [4] Magdalena Blachnio, Anna Derylo-Marczewska, Barbara Charnas, Malgorzata Zienkiewicz-Strzalka, Viktor Bogatyrov, Mariia Galaburda. Activated Carbon from Agricultural Wastes for Adsorption of Organic Pollutants. *Molecules* (2020) 25215105.



SYNTHESEBIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Chaque

année, plusieurs millions de m³ d'eaux usées contenant des colorants sont rejetées dans l'environnement dans le monde. Le danger des colorants réside dans leur accumulation dont résultent des conséquences graves sur les écosystèmes et par la suite sur la santé de l'homme.

Historiquement parlant, le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé. L'adsorption sur ce matériau poreux a été décrite pour la première fois en 1550 avant J.C. sur papyrus égyptien puis plus tard par Hippocrate, principalement à des fins médicales.

La synthèse bibliographique exposée dans ce chapitre est scindée en deux parties, la première est consacrée à la description de la pollution de l'eau sous ses diverses formes, notamment par les colorants textiles et la présentation des différents types de colorants. Dans la seconde partie sera énuméré les différentes techniques de traitement des eaux polluées par les colorants textiles et nous mettrons l'accent sur le procédé d'adsorption qui est l'objet principal de cette étude.

Partiel

: Origine de la pollution de l'eau et présence de coliformes dans l'environnement

I.1. Pollution de l'eau

Selon le journal officiel algérien N° 43, Loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable,

Le mot pollution est définie comme étant « Toute modification directe ou indirecte de l'environnement provoquée par tout acte qui provoque ou qui risque de provoquer une situation préjudiciable pour la santé, la sécurité, le bien-être de l'homme, la flore, la faune, l'air, l'atmosphère, les eaux, les sols et les biens collectifs et individuels »

Et pour la même loi, la Pollution des eaux est « l'introduction dans le milieu aquatique de toute substance susceptible de modifier les caractéristiques physiques, chimiques et/ou biologiques de l'eau et de créer des risques pour la santé de l'homme, de nuire à la faune et à la flore terrestres et aquatiques, de porter atteinte à l'agrément des sites ou de gêner toute autre utilisation normale de ces eaux ».

Par conséquent, la pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines.

La pollution de l'eau peut être classée selon le type de polluant ou selon l'origine de la pollution

I.1.1. Selon la nature du polluant

Il existe trois catégories :

a- Pollution physique

Il s'agit de la modification à caractère physique du milieu pollué ; elle englobe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par les usines), la pollution atomique (résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [1].

b- Pollution chimique

Issue des rejets des industries chimiques ou pharmaceutiques ou autres qui déversent des substances chimiques en grandes quantités dont certaines sont bio-récalcitrantes [1].

c- Pollution biologique

Causée par la présence des microorganismes tels que les virus, les champignons, les bactéries) dans

le milieu dit contaminé [1].

1.1.2. Selon l'origine de la pollution

Nous distinguons quatre catégories :

a- Pollution urbaine

Engendrée principalement par les ménages qui génèrent les trois quarts des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi, au préalable un traitement afin d'atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [1].

b- Pollution agricole

Provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altère aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés [1].

c- pollution industrielle

Elle est composée des déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple : la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc. Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité) [1].

Généralement, les différentes pollutions citées précédemment sont mélangées et agissent les unes sur les autres, autrement dit un rejet ne peut être l'unique source de pollution mais un mélange de polluants de différentes natures. L'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels.

L'industrie textile figure parmi les principaux pollueurs industriels, de par la présence de colorants synthétiques dans ses eaux résiduaires qui constituent une menace sérieuse pour l'environnement

en raison de leur stabilité et leur faible biodégradabilité. Leur évacuation directe dans l'environnement peut conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants. Dans ce qui suivra,

nous allons présenter quelques notions sur les colorants textiles [3].

I.2. Colorants textiles

I.2.1 Généralités

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (Chimique, ou biochimique). Substance qui absorbe fortement la lumière dans le domaine visible entre 400 et 800 nm. Outre sa couleur, le colorant doit pouvoir posséder le pouvoir de teindre. Ce dernier est lié à l'affinité colorant / Fibre qui peut être à l'origine des difficultés rencontrées lors de des traitements, notamment leur accroissement et leur persistance dans l'environnement en les rendant biodégradables [3].

I.2.2. Classement

Il existe deux modes

de classification des colorants textiles : la structure chimique de la substance et les méthodes d'application sur les supports (tinctoriale) : plastique, papier, métal, textile etc...

La classification chimique repose sur la nature du groupement chromophore et la tinctoriale sur la nature du groupement auxochrome ou bien les méthodes d'application [3].

Tableau I.1. Les groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [3]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.2.1. Selon la structure chimique

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.)

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. Lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique

conjugué,

ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et

donnés des couleurs plus foncées. Dans ce qui suit, nous présenterons quelques types de colorants classés selon leurs structures chimiques [3].

a) Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo [3].

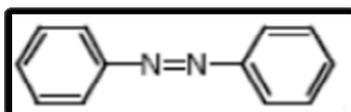


Figure I.1. (E)-diphényldiazène donné comme exemple pour illustrer un colorant azoïque [3]

b) Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent être attachés des groupes hydroxyles ou amines.

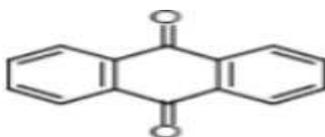


Figure I.2. (9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène) donné comme exemple pour illustrer un colorant anthraquinonique

c) Colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange à la turquoise.

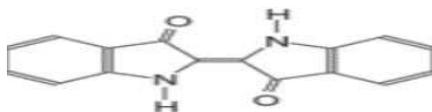


Figure I.3. 2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one donné comme exemple pour illustrer un colorant anthraquinonique [3]

1.2.2.2. Selon le domaine d'application (Classification tinctoriale)

la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, alors que le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Vander Waals ou covalente. Il existe différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [3],

- **Les colorants de cuve** : sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction. La teinture se termine par l'oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.
- **Les colorants directs** : sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
- **Les colorants à mordants** : sont des colorants qui contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- **Les colorants réactifs** : ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement de la famille sazoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.
- **Les colorants développés ou azoïques** : ils sont insolubles, appelés aussi colorants à unaphtol.
- **Les colorants dispersés** : appelés aussi plastosolubles.
- **Les colorants acides ou anioniques** : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.
- **Les colorants basiques ou cationiques** : c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

Les deux types de classifications sont rassemblés dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Classification des colorants (chimique/tinctonique) [3]

Classification chimique	Classification tinctoriale
Azoïques	Acides ou anioniques
Anthraquinoniques	Basiques ou cationiques
Indigoïdes	Développés ou azoïques insolubles
Xanthènes	De cuve
Phtalocyanines	Réactifs
Nitrés et Nitrosés	Directs
	A mordants
	Dispersés

I.3. Toxicité des colorants textiles

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier

dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs.

Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. En 2011, la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t, et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70% [4].

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand ils sont rejetés sans traitement préalable dans l'environnement. Le dysfonctionnement et la corrosion des installations industrielles peut également générer d'autres pollutions (métalliques, organométalliques et surtout organiques) qui engendrent des effets néfastes sur la flore et la faune aquatique, mais aussi sur les populations humaines et animales qui consomment l'eau non traitée. Un traitement sera donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement [5].

La fixation du colorant dans les fibres dépend de la nature et de la constitution chimique du colorant ; en général, les fibres textiles peuvent retenir les colorants dans leur structure grâce à l'adsorption physique qui implique des forces de van der Waals, des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes entre la fibre et le colorant. La fixation la plus forte entre le colorant et la fibre se produit par chimisorption, qui implique la formation d'une liaison covalente ainsi qu'une interaction électrostatique supplémentaire lorsque l'ion du colorant et la fibre portent des charges opposées [5]. Par conséquent, une grande quantité de colorant est

emportée dans l'eau usée. L'efficacité de la fixation varie en fonction de la classe de colorant azoïque utilisée ; elle est d'environ 98 % pour les

colorants basiques et de 50% pour les colorants réactifs. De grandes quantités de sel tels que le nitrate de sodium,

le sulfate de sodium et le chlorure de sodium sont utilisées dans le bain de teinture. L'hydroxyde de sodium est largement utilisé pour augmenter le pH jusqu'à la plage alcaline [6].

La forte concentration de colorants dans les masses d'eau réduit la capacité d'oxygénation des eaux réceptrices et coupe la lumière du soleil, perturbant ainsi l'activité biologique de la vie aquatique et le processus de photosynthèse des plantes aquatiques telles que les algues. Les couleurs bleues, vertes ou brunes des cours d'eau sont acceptées par le public, mais les couleurs rouges et pourpres des masses d'eau inquiètent les gens. Les effets polluants de ces colorants sont également dus à leur non-biodégradabilité, ils continuent à s'accumuler dans les sédiments, dans les poissons ou dans d'autres formes de vie aquatique [6].

La décomposition des colorants en polluants dans des composés cancérigènes ou mutagènes provoquant des allergies, des lésions cutanées ou des lésions de la peau. mutagènes provoquant des allergies, des irritations cutanées ou différentes modifications de tissus.

Le type de colorant le plus répandu actuellement sur le plan de l'application est les colorants azoïques, puisqu'ils représentent plus de 60% de la production mondiale de matières colorantes [7,8]

Les colorants azoïques, qui sont des composés aromatiques, caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques, consistent en une amine diazotée couplée à une amine ou à un phénol, et contiennent une ou plusieurs liaisons azoïques (R-N=N-R) [7].

Les colorants azoïques peuvent être réduits en amines aromatiques alors que ces produits sont soupçonnés de provoquer des effets cancérigènes, mutagènes et génotoxiques, dans des conditions spécifiques qui peuvent se produire dans la microflore de la surface de la peau et dans les cellules du foie [9]

Certains colorants azoïques ont été associés au cancer de la vessie chez l'homme, à des arômes spléniques, à des carcinomes hépatiques et à des anomalies nucléaires telles que le cancer de la vessie, les carcinomes hépatiques et des anomalies nucléaires telles que l'aberration chromosomale dans les cellules de mammifères.

Les colorants fabriqués à partir de substances cancérigènes connues, telles que la benzidine et d'autres composés aromatiques, sont considérés comme les plus problématiques. Composés aromatiques sont considérés comme les colorants les plus problématiques. Les colorants à base d'anthroquinone sont résistants à la dégradation en raison de leur structure en anneau aromatique fusionné.

Il est prouvé que le colorant malachite a des effets néfastes sur les systèmes immunitaires et reproductifs sur les systèmes immunitaires et reproducteurs. Le colorant bleu CI est considéré comme un effet génotoxique et

cytotoxique, effets génotoxiques et cytotoxiques sur les cellules humaines. Il provoque également une fragmentation de l'ADN[5].

Vu le grand impact de l'utilisation des colorants sur la santé de l'homme et l'environnement, le gouvernement algérien a mis en évidence la loi n° 09-209 publiée dans le journal officiel de la République algérienne n° 36 fixant les modalités de l'autorisation de déversement d'eaux usées autres que domestiques, telles que les rejets textiles dans un réseau public ou dans une station d'épuration avec l'obligation de contrôler ces effluents. La loi n° 09-209 stipule que tout déversement d'eaux usées autres que domestiques dans l'environnement est soumis à une autorisation octroyée par l'administration chargée des ressources en eau de la wilaya, l'autorisation de déversement est accordée à toute entreprise ayant des rejets qui se conforme aux valeurs limites maximales[10].

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination d'un colorant de type azoïque en l'occurrence, le Rouge Azucryl par adsorption.

Avant d'entrer dans le vif du sujet, nous allons citer les différentes classes des colorants textiles ainsi que quelques techniques de traitement utilisées pour son élimination.

Partie II : Procédés de traitement des eaux colorées

I.4. Procédés de traitement des eaux colorées

Vue la complexité et l'hétérogénéité de la composition des rejets textiles, plusieurs techniques de traitements sont offertes à nous, des techniques physiques, chimiques et biologiques [11]. Nous citerons à titre d'exemple ; la coagulation/floculation, la filtration sur membranes (ultrafiltration, osmose inverse), précipitation, adsorption, échange ionique, électrolyse, oxydation et oxydation avancée tels que l'ozonation, la photocatalyse, Fenton et electro-Fenton ; Des techniques biologiques sont aussi employées incluant la bio-adsorption et la biodégradation des bactéries dans des processus de traitements aérobiques, anaérobiques et de traitements combinés aérobiques/anaérobiques [12,13]. D'après plusieurs auteurs, le procédé économique le plus efficace est celui de l'adsorption en particulier l'adsorption physique car elle est réversible et donc facilement régénérable [14,15].

I.5. Généralité sur le procédé d'adsorption

L'adsorption est définie comme un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption d'une substance à la surface d'un solide par la formation à l'interface, soit d'une mono-couche, soit d'une multi-couche.

De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé dans les filières de traitement d'eaux grâce à sa surface spécifique importante riche en sites actifs, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité extérieure importante [16]. On appelle « adsorbat » la substance chimique qui s'adsorbe et « adsorbant » les solides sur lesquels s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface [17].

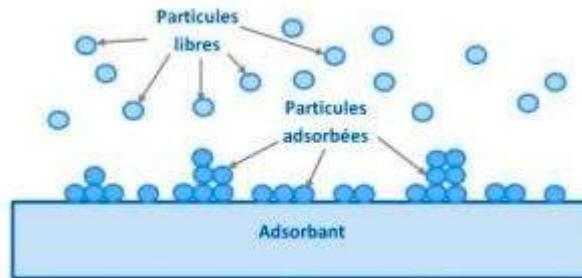


Figure I.4. Schéma du processus d'adsorption [18]

1.5.1. types de l'adsorption

Il existe deux catégories d'adsorption en fonction du type de l'importance des énergies mises en jeu;

1.5.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou appelé couramment physisorption est un processus dans lequel les forces d'attraction des molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption. Elles sont de type : forces de dispersion (Van Der Waals, London), forces électrostatiques résultantes de la présence de champ électrique dans les micropores et les liaisons hydrogènes dues aux groupements hydroxyles ou amine. L'adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, c'est-à-dire que par un simple chauffage les molécules adsorbées peuvent être immédiatement libérées [19].

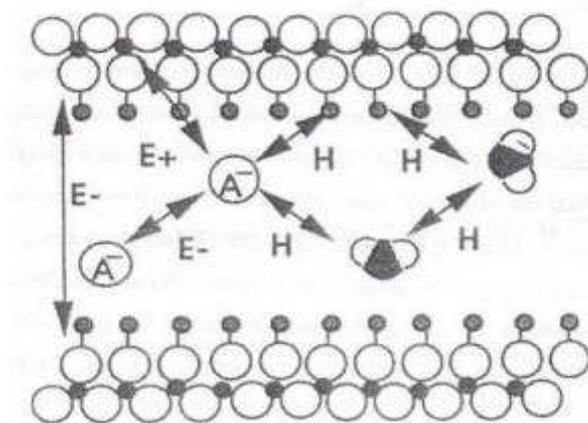


Figure I.5. Interactions de surface ou interlamellaires pour les phases HDL (H : Liaison hydrogène, E+ : Attraction électrostatique, E- : Répulsion électrostatique)

1.5.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes. Elle se caractérise par une chaleur importante supérieure à 50 KJ/mol ; une mesure quantitative de la « force d'adsorption » l'adsorption chimique est limitée à la formation d'une seule couche [19].

1.5.2. Mécanisme d'adsorption [20]

L'adsorption se produit généralement en quatre étapes (Figure I.6)

1 - Diffusion extra granulaire de la matière ; transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains.

2 -

Transfert intragranulaire de la matière ; transfert de matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs

3 - Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile.

4 -

réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile

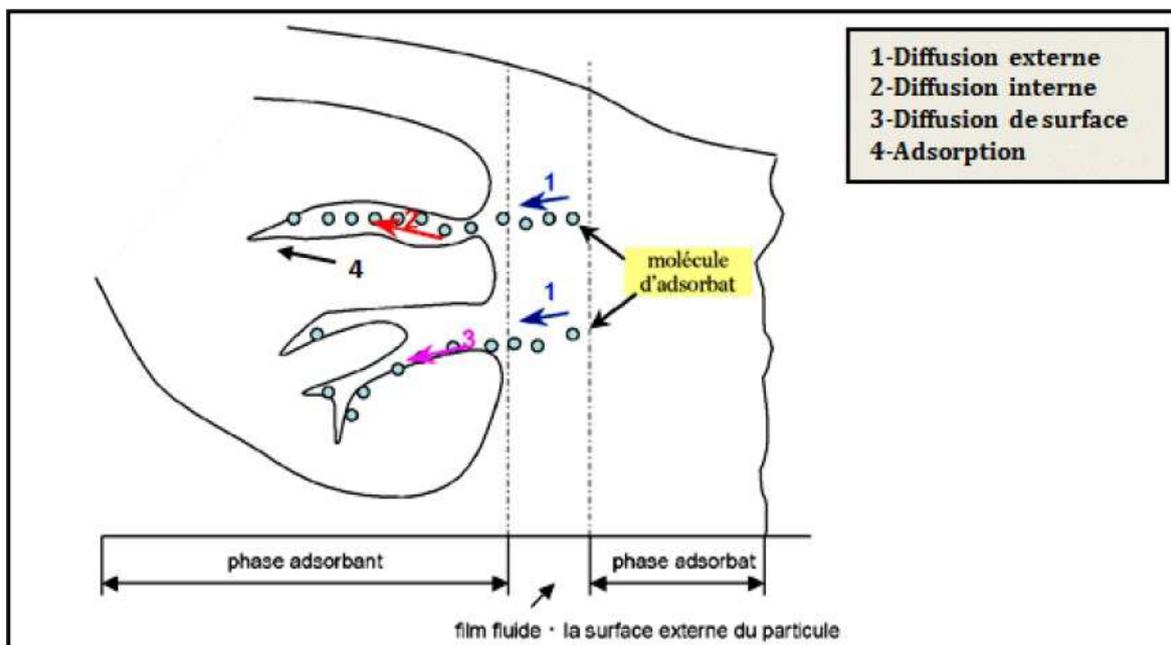


Figure I.6. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat à l'intérieur d'un grain [20].

I.5.3. Facteurs influençant l'adsorption

En phase liquide, un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs liés à :

a- Caractéristiques de l'adsorbant [21]:

- Surface spécifique.
- La densité et la nature des groupes fonctionnels qui se trouvent à sa surface.
- La distribution de la taille des pores.

b- Propriétés de l'adsorbé [21]

- Sa masse moléculaire.
- Sa polarité : un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbé soient de polarité voisine.
- Sa solubilité : Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption.
- La taille des molécules.
- La nature des groupements fonctionnels (acides ou basiques).

c- Les conditions opératoires [21]

- La concentration en adsorbant et en adsorbé.
- La température de la solution : l'adsorption physique est effectuée à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges).
- Le pH du milieu : influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant.
- Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé.
- La vitesse d'agitation

I.5.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par un solide en fonction du temps de contact soluté/adsorbant. Sa modélisation permet d'identifier les étapes

contrôlant la vitesse de processus. Trois étapes limitantes sont généralement considérées dans la littérature:

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant (diffusion externe)
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs (diffusion interne)
- La réaction d'adsorption elle-même.

Les données expérimentales peuvent être modélisées par des équations mathématiques. De nombreux modèles cinétiques sont reportés dans la littérature, les trois plus fréquents sont les modèles du pseudo-premier et du second ordre, le modèle cinétique de desorption de Weber et Morris [22].

I.5.4.1 Modèle pseudo-premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant (t) et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, le processus est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesses s'écrit [22]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

q_t , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps (t). k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

En appliquant les conditions limites $q_t=0$ à $t=0$ et $q_t=q_e$ à $t=t$, puis en intégrant l'équation nous obtenons:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t$$

La constante de vitesse k_1 , et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e), peuvent être obtenues, respectivement, à partir de la pente et de l'interception sur le $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t).

I.5.4.2 Modèle pseudo-second ordre

De nombreux auteurs ont également utilisé ce dernier modèle pour déterminer la cinétique d'adsorption de paracétamol en utilisant différents adsorbants. Ce modèle est représenté par la formule suivante [22]:

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

q_t , q_e : représentent respectivement la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t . K_2 est la constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo-deuxième-ordre ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$).

En séparant les variables et en intégrant l'équation aux conditions limite, $t=0$, $q_t=0$ et $t=t$, $q_t=q_t$; on obtient l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

On peut déterminer les valeurs de k_2 , q_e en traçant la courbe q_t/q_e en fonction de t .

I.5.4.3. Le modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante [22]:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + \delta$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g min}^{1/2}$)

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g);

δ : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite; t : temps (min).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.5.5. Equilibre d'adsorption-isothermes d'adsorption

L'adsorption est un processus qui est caractérisé par un équilibre thermodynamique entre l'adsorbé et l'adsorbant. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbé ainsi que les conditions opératoires.

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité de soluté adsorbé sur le solide en fonction de la concentration à l'équilibre si l'adsorbé est en phase liquide, ou en fonction de la pression à l'équilibre si l'adsorbé est en phase gazeuse.

La quantité adsorbée du soluté est calculée en utilisant la relation suivante [23]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Avec:

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

V : volume de solution

(ml) m : Masse de l'adsorbant (g)

C_0 : Concentration initiale d'adsorbé

(mg/l) C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l)

Le majeur intérêt de l'isotherme d'adsorption est la possibilité de donner des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu: adsorption mono couche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non... etc.

La classification de Giles et al. [24] est la plus connue. Quatre classes principales sont identifiées, elles sont basées sur la configuration de la partie initiale de l'isotherme: class S (*Sigmoïde*), L (*Langmuir*), H (*Haute affinité*) et C (*Partition constante*) (Figure I.7).

Les sous-groupes sont reliés au comportement du système aux concentrations élevées.

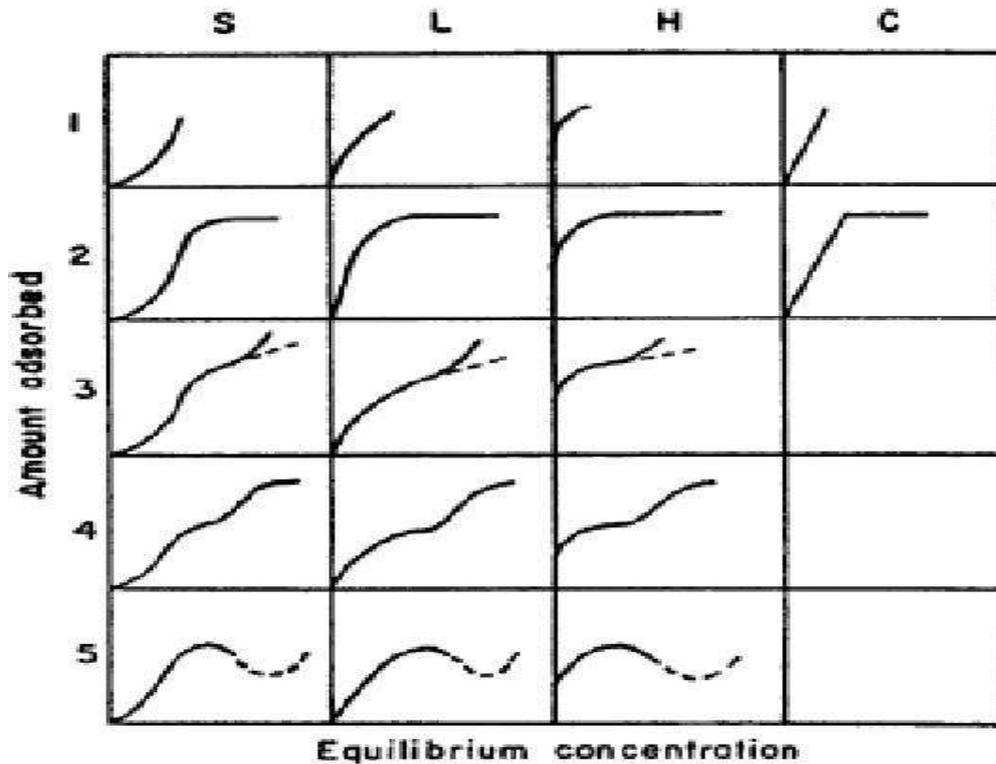


Figure I.7. Les différentes courbes des isothermes d'adsorption [24].

I.5.5.1. Isotherme de type L (*Langmuir*)

Le type L indique l'adsorption bi-fonctionnelle [25]. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsqu'il y a une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente. Donc elle présente aux faibles concentrations de la solution, et une concavité tournée vers le bas, elle est aussi caractérisée par de faibles forces d'attraction entre les molécules adsorbées (figure I.7).

I.5.5.2. Isotherme de type S (*Sigmoïde*)

C'est la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés, elle présente aux faibles concentrations de la solution une concavité tournée vers le haut. Dans la plupart du temps décrite

adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant-adsorbat [25].

La courbe sigmoïde présente un seul point d'inflexion (**Figure I.7**).

I.5.5.3. Isotherme de type H

Ce type d'isotherme révèle que les interactions entre les molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant sont très fortes. Elle représente un cas extrême du type L ou la pente initiale est très élevée (**figure I.7**). Lesoluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant [25].

Ces classes sont elles-mêmes divisées en sous-groupes suivant les caractéristiques des isothermes à concentration élevée (sous-groupe 1 pour les isothermes incomplètes, sous-groupe 2 pour l'isotherme à palier, sous-groupe 3 et 4 pour les isothermes à point d'inflexion)

Différents phénomènes sont à considérer pour comprendre cette classification [26].

a. La solution adsorbée sur

le même site que le colorant, ce qui implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre la solution et l'adsorbat;

b. Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules à la surface de la particule diminue quand la quantité adsorbée augmente;

c. Il faut prendre en considération l'orientation des molécules à la surface (adsorption verticale ou à plat); ceci est dû au fait qu'il n'est pas possible de considérer les molécules comme approximativement sphériques;

d. Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées peuvent jouer un rôle dans le phénomène d'adsorption.

I.5.5.4. Isotherme de type C

Dans ce type la droite passe par l'origine (**Figure I.7**), cela signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport nommé coefficient de distribution ou coefficient de partage. Enfin, elle décrit une affinité relative constante de l'adsorbat pour l'adsorbant [25].

I.5.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre et à température constante. La description des isothermes d'adsorption peut se faire au moyen de plusieurs modèles. Chacun des modèles est do

nné

sous forme d'une équation paramétrée pouvant comporter de deux à cinq paramètres. Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

I.5.6.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle décrit quantitativement la formation d'une monocouche adsorbée sur la surface externe de l'adsorbant.

Le modèle de Langmuir repose sur un certain nombre d'hypothèses:

- Les sites d'adsorption sont répartis de manière uniforme sur la surface du solide;
- L'adsorption ne donne lieu qu'à la formation d'une couche mono-moléculaire;
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface;
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées;
- Il y a équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules en solution.

Sur la base de ces hypothèses, la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre est donnée par l'équation suivante [27]:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

q_e : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide (mg/g).

q_m : quantité maximale de soluté adsorbée par gramme de solide nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

b : constante de Langmuir relative à l'énergie libre d'adsorption (L/mg).

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

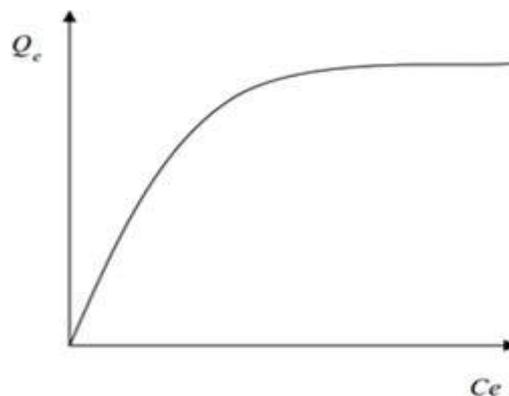


Figure I.8. Isotherme d'adsorption de Langmuir [27]

Cinq formes linéarisées de l'équation de Langmuir sont utilisées dans la littérature correspondante à

l'expression suivante: $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$

D'où:

$$1. \text{ Langmuir Forme 1 (F}_1\text{)}: \frac{1}{q_e} = \frac{1}{(b q_m) C_e} + \frac{1}{q_m}$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$

$$2. \text{ Langmuir Forme 2 (F}_2\text{)}: \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(q_m)} C_e + \frac{1}{b q_m}$$

obtenue en portant C_e/q_e en fonction de C_e .

$$3. \text{ Langmuir Forme 3 (F}_3\text{)}: \frac{q_e}{C_e} = \frac{(-1) q_e}{\left(\frac{1}{b}\right) C_e} + q_m$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant q_e en fonction de q_e/C_e .

$$4. \text{ Langmuir Forme 4 (F}_4\text{)}: \frac{q_e}{C_e} = (-b) q C_e + b q_m$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant q/C_e en fonction de q_e .

$$5. \text{ Langmuir Forme 5 (F}_5\text{)}: \frac{1}{C_e} = (b q_m) \frac{1}{(q_e)} - b$$

q_m et b sont déterminés à partir de la droite obtenue en portant $1/C_e$ en fonction de $1/q_e$.

Le caractère favorable de l'adsorption peut être exprimé sous forme d'un paramètre d'équilibre sans dimension noté R_L .

$$\text{Avec } R_L = \frac{1}{1 + b C_0}$$

Où b est la constante de Langmuir et C_0 est la concentration initiale du soluté. Si:

$0 < R < 1$ l'adsorption est favorable

; $R > 1$ l'adsorption est défavorable

; $R = 0$ l'adsorption est irréversible

; $R = 1$ l'adsorption est linéaire.

On remarque que R sans unité.

I.5.6.2. Modèle de Freundlich

Un modèle applicable aux solutions à faibles concentrations. Ce modèle admet que l'énergie d'adsorption varie selon le site mis en jeu et donc la surface de l'adsorbant n'est pas énergiquement uniforme [27]. Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Adsorption en multicouches;
- Pas de phénomène de saturation;
- Possibilité d'interactions entre les espèces adsorbées;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption.

Le modèle est donné par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F : constante relative à la capacité d'adsorption de l'adsorbant ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

$1/n$: constante indicatrice de l'intensité de l'adsorption

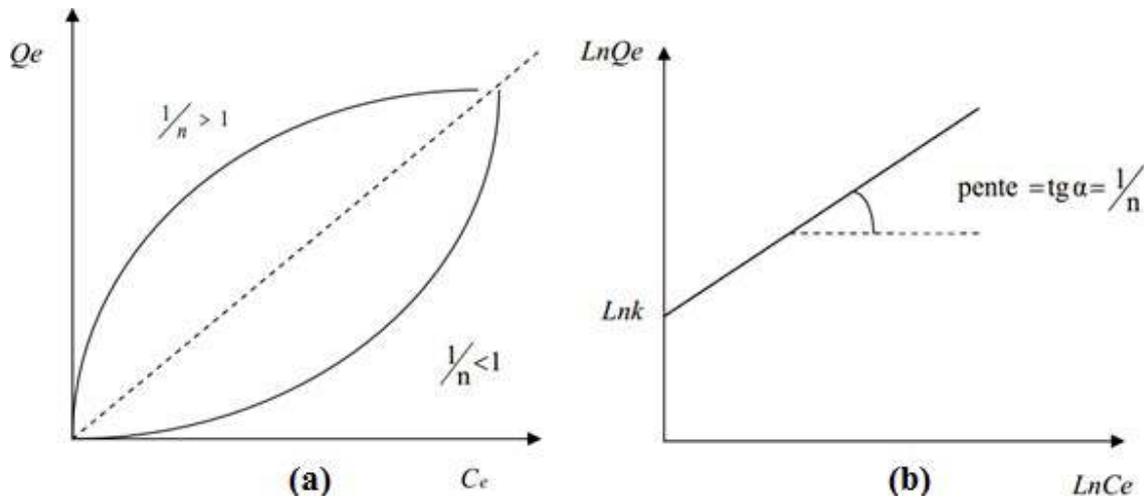


Figure 9. (a) Représentation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich. (b) Représentation de la forme linéarisée de Freundlich. [27]

Si $(1/n) > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $(1/n) < 1$ on a une faible adsorption. La forme linéaire est donnée par l'expression suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (1)$$

La détermination des paramètres K_F et n se fait à partir de la droite obtenue en portant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$.

La valeur de $1/n$ représente l'intensité d'adsorption, qui s'informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [28].

- Isotherme est linéaire de type C: $1/n=1$.
- Isotherme est convexe de type S: $1/n > 1$ l'adsorption est défavorable
- Isotherme est concave de type L: $1/n < 1$ l'adsorption est favorable
- Isotherme de type H: $1/n \ll 1$

I.5.7. Thermodynamique d'adsorption [29]

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique. Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

La détermination des paramètres thermodynamiques (la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie d'adsorption (ΔS)) est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption.

Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbé. D'une façon générale le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

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). Elle est exprimée comme suit:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

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

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_d$$

Sachant qu'à l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

On obtient alors :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_e)}{m \times C_e}$$

Avec :

ΔG° : l'enthalpie libre (kJ.mole^{-1});

ΔH° : variation de l'enthalpie (kJ.mole^{-1})

ΔS° : variation de l'entropie ($\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

T : température (K) ;

K_d : La constante d'équilibre (coefficient

de distribution); R : La constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J.K}^{-1}$

.mol^{-1}).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° à partir de l'ordonnée et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre ΔG° soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50 \text{ KJ/mole}$) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

I.5.8. Adsorbants

I.5.8.1 Définition

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante qui n'est autre que la surface du solide par unité de masse, peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de $100 \text{ m}^2/\text{g}$, atteignant même quelques milliers de m^2/g . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'UPAC) [20].

I.5.8.2. Types d'adsorbants

Les adsorbants peuvent être de nature minérale ou organique. Ils peuvent exister à l'état naturel ou synthétisé.

a. Les argiles

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activés pour avoir de meilleures propriétés adsorbantes [30].

b. Les zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2)_M(\text{NSiO}_2)_N$ ou M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $N \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de N et la structure cristallographique.

Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$. mais, ils présentent une bonne sélectivité [30].

c. Les alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ qui conduit à un produit de composition approximative $\text{Al}_2\text{O}_3, 0.5 \text{ H}_2\text{O}$, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH , et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [30].

d. Les gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $\text{Si}(\text{OH})_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements SiOH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de silice : microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à $800 \text{ m}^2/\text{g}$ [31].

e. Le charbon actif

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux riches en carbone. Les matières premières utilisées pour fabriquer du charbon actif sont très variées. On peut notamment citer le bois, la paille, les brais de houille, les noyaux de fruits, les coquilles de noix de coco, le marc de café, les os, ou les résidus de

caoutchouc. La fabrication de ce matériau poreux se réalise soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait en deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique. Le principe de cette fabrication réside dans l'obtention d'une matrice carbonée poreuse à partir de matériaux organiques contenant initialement du carbone. La carbonisation ou pyrolyse transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique à haute température sous un courant continu de gaz inerte [32].

❖ Type de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous 4 formes différentes :

- Charbon actif en poudre;
- Charbon actif en granulé
- Charbon actif en bâtonnet ;
- Charbon actif en fibre.

I.5.8.3. Procédés de fabrication du charbon actif

L'obtention du charbon actif se fait essentiellement en 3 étapes :

-1ère étape: Lavage et séchage de la matière première.

-2ème étape: Pyrolyse ou carbonisation de la matière première :

Cette étape consiste à une décomposition thermique de matières carbonées et s'effectue à des températures inférieures à 700°C sous atmosphère inerte ou sous vide [32].

Dans cette étape, les hétéroatomes sont éliminés et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes se regroupent en réseau aromatique avec une structure en feuillets s'arrangeant d'une manière irrégulière provoquant ainsi des interstices donnant naissance à la porosité primaire du matériau carbonisé [33].

-3ème étape: L'activation [33]

Cette étape est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques afin d'assurer un meilleur développement des volumes des pores et d'augmenter la surface spécifique ainsi que la structure poreuse déjà créée lors de l'étape de carbonisation.

Cette activation permet d'éliminer les structures carbonées désorganisées.

-L'activation physique consiste en une oxydation thermique de la matière première et

à ouvrir les pores bouchés par la pyrolyse (réaction avec la vapeur d'eau qui favorise une porosité aux dimensions larges);

-L'activation chimique compte à elle est réalisée à des températures plus basses par l'ajout d'un agent chimique (acide phosphorique, acide sulfurique, la soude...) qui permet d'ouvrir les pores et

d'oxyde de surface permettant ainsi d'obtenir une surface spécifique plus importante.

I.5.8.4. Caractéristiques du charbon actif

Les différentes caractéristiques du charbon actif sont fortement liées au type de la matière première utilisée, au type du mode d'activation, à la nature de l'agent d'imprégnation ainsi qu'aux conditions de carbonisation :

a. Propriétés texturales

La texture du charbon actif est essentiellement caractérisée par 2 paramètres [34] :

- L'aire spécifique,
- La porosité.

Ces propriétés texturales lui confèrent une capacité d'adsorption de plusieurs espèces chimiques ;

En effet, le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique ainsi qu'une distribution très variée de la taille des pores que l'on peut répartir en 3 groupes selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (**figure I.10**) [34] :

- Les macropores : les pores de largeur supérieure à 50 nm ;
- Les mésopores : les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm ;
- Les micropores : les pores de largeur inférieure à 2 nm et sont aussi appelés nanopores.

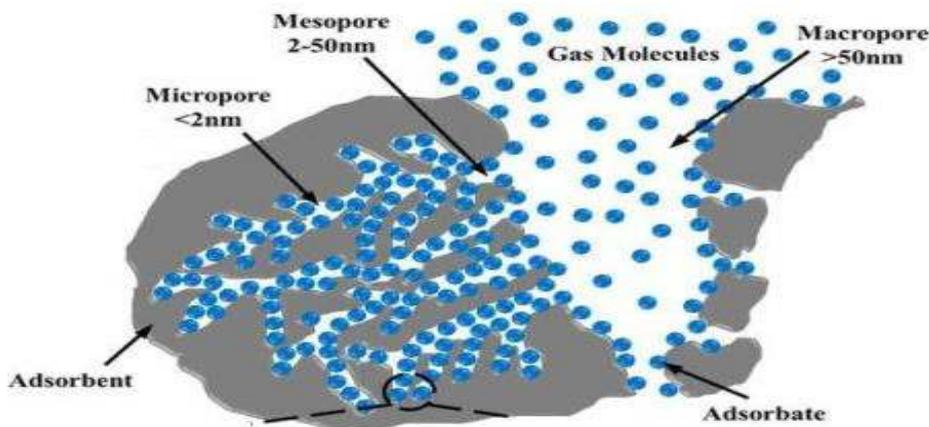


Figure I.10. Dimensions de pores pouvant exister dans un charbon actif [35]

b- pH du point de charge zéro

Le pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH de la solution pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Il permet de déterminer le caractère acide, neutre ou basique d'un matériau adsorbant et de connaître selon le pH de la solution, la charge de surface nette du matériau. Si $\text{pH}_{\text{solution}} < \text{pH}_{\text{pzc}}$

alors la charge nette du solide est positive Si le $\text{pH}_{\text{solution}} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ alors la charge nette du solide est négative [20].

c- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption [20].

d- Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet une étude cristallographique des matériaux et donc l'identification de la structure cristalline des phases formées dans le matériau.

Lorsqu'un faisceau de rayons X rigoureusement monochromatique (une seule longueur d'onde λ) interagit avec un solide, il n'y a diffraction que si les atomes de ce solide sont ordonnés (cristal). Une partie du faisceau incident est diffractée par les atomes sous forme d'un rayonnement X de même longueur d'onde. Si les rayonnements diffusés sont en phase, l'intensité du rayonnement X réémis sera observable et formera un faisceau diffracté.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau direct. L'étude du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que les structures cristallines des différentes phases, leurs proportions, la taille des cristallites, les taux de défauts structuraux.

I.5.9. Charbon actif ferromagnétique

Le ferromagnétisme est la propriété que possèdent certaines substances à s'aimanter et même très fortement lorsqu'elles sont placées dans un champ magnétique extérieur et de conserver une partie de ce magnétisme lorsque le champ est supprimé. Certains corps solides présentent en absence de champ magnétique appliqué une aimantation spontanée.

C'est le ferromagnétisme [36]. Un charbon ferromagnétique est obtenu en utilisant un sel de fer tels que, le sulfate de fer ou le chlorure de fer comme agent d'imprégnation au cours de son activation chimique.

Le charbon actif comporte une structure carbonée dotée de micropores. Après un certain temps d'utilisation, le matériau est saturé de produits adsorbés, il faut donc, soit de le remplacer, soit de le régénérer pour pouvoir l'utiliser à nouveau.

Les processus de régénération sont très onéreux. De plus, le charbon régénéré, même s'il est encore actif, a toujours perdu une partie plus ou moins importante de ses capacités d'adsorption.

Les processus de traitement, moins onéreux, sont souvent préférés : les polluants sont extraits sous un flux de vapeur d'eau, puis évacués par désorption et retraités.

Dans tous les cas, il faut commencer par récupérer le charbon actif sur son site d'utilisation, ce qui implique des manipulations en général longues et fastidieuses.

Sous cet angle, il est extrêmement intéressant de disposer d'un charbon actif à propriétés ferromagnétiques permanentes, car le processus de récupération est considérablement facilité (**Figure I.11**) : il suffit en effet d'appliquer un champ magnétique externe au moyen d'un aimant permanent ou d'un électro-aimant amené au-dessous du lit de matériau à récupérer, ce qui a pour effet de faire coller immédiatement le matériau sur la surface de l'aimant ou de l'électro-aimant [36].

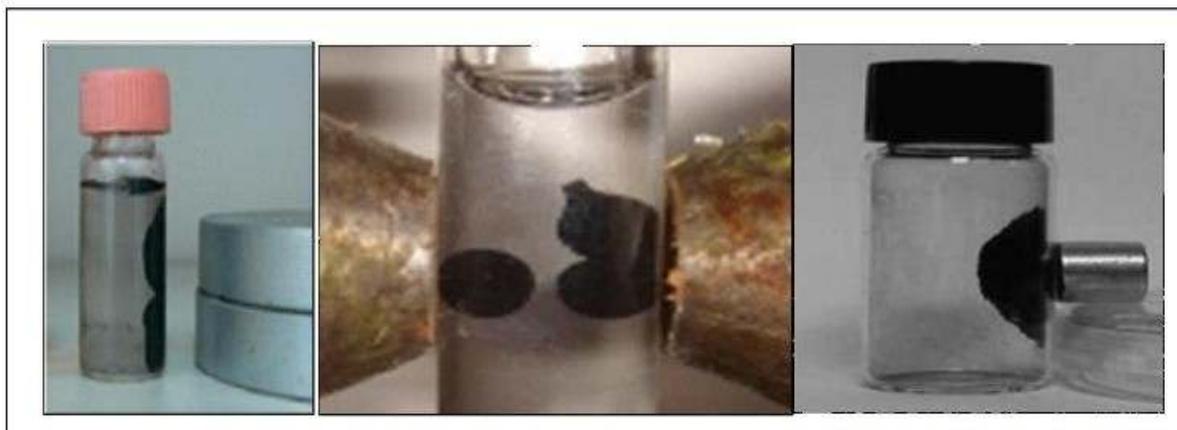


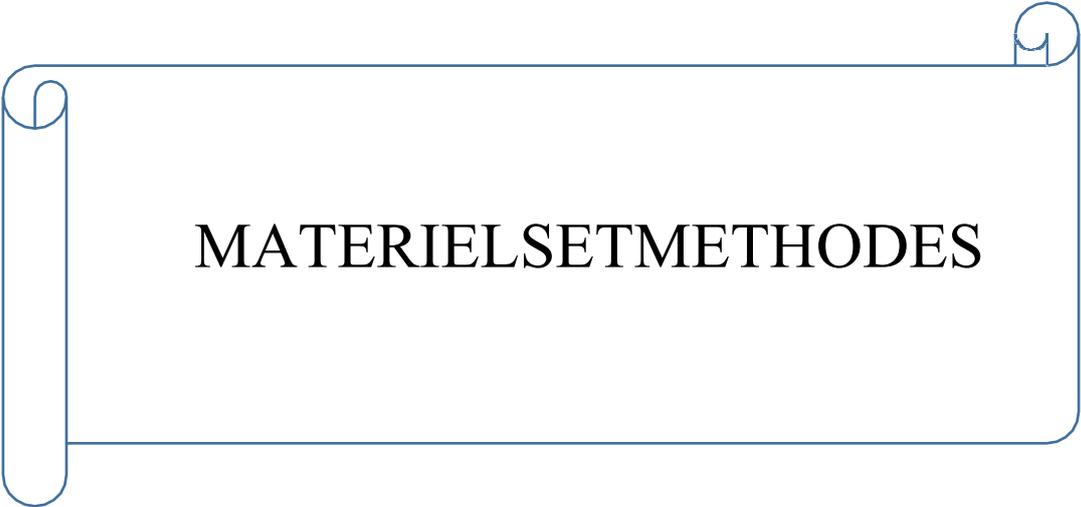
Figure I.11. Séparation magnétique des matériaux poreux magnétiques en milieu aqueux à l'aide d'un aimant permanent ou d'un séparateur magnétique.

Références bibliographiques

- [1] BOUZID Iheb. Développement et évaluation d'une méthode à base de mousse pour l'oxydation améliorée des sols saturés contaminés par des hydrocarbures. Thèse de doctorat (2019). Université de Bourgogne FRANCHE-COMTE.
- [2] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS); Toxicity substances hydrology program (2006), valables sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>.
- [3] BERKANEN Nabila. Développement et caractérisation de nouveaux adsorbants pour l'élimination des polluants organiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat en Chimie (2019) Université Mouloud MAMMERI tizi-ouzou.
- [4] Hedi BEN MANSOUR, Oualid Boughzala, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24, 3, (2011), 209-238.
- [5] RUMMI DEVI SAINI. Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water. *International Journal of Chemical Engineering Research*. 0975-64429, Number 1 (2017), 121-136.
- [6] Samiha HAMMANI. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets (2008) industriels. Université Paris Est, Université Tnis EL Manar.
- [7] Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A., (2020). Classifications, propriétés, synthèse récente et applications des azodyes. *Heliyon*, 6(1), 3271.
- [8] Tarnow P., Zordick C., Bottke A., Fischer B., Kühne F., Tralau T., Luch A., (2020). Caractérisation de quinoline jaune comme récepteur transitoire de l'hydrocarbure. *Chemical Research in Toxicology*, 33(3), 742-750.
- [9] Vazquez-Ortega F., Lagunes I., Trigos A., (2020). Colorants cosmétiques comme sensibilisateurs potentiels de la formation de radicaux libres. *Dyes and Pigments*, 176.
- [10] Journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire, 2009. Décret n° 09-209 du 28 Jomada Ethania 1430 correspondant au 11 Juin (2009) relative à l'eau définissant les valeurs limites des rejets industriels.

- [11] Y. Li, B. Gao, T. Wu, W. Chen, X. Li, B. Wang, Adsorption kinetics for removal of thiocyanate from aqueous solution by calcined hydrotalcite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 325(2008) 38–43
- [12] Q. Hu, Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, G. Q. Lu, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *J. Colloid Interface Sci.* 308(2007) 191-199.
- [13] A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *J. Hazard Mater* 174(2010) 398–403.
- [14] M. Ruthven, «Principles of adsorption and processes adsorption», Wiley-Inter., (1984)
- [15] Y. Fu, T. Viraraghavan, «Fungal decolorisation of dye wastewater: a review», *Biores. Techn.* 79(2001) 251-262
- [16] L. Wang, Application of activated carbon derived from 'waste' bamboo culms for the adsorption of azo dyes: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management* 102(2012) 79-87.
- [17] T. Ainane, Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamarae* et *Bifurcaria bifurcata*, Thèse de Doctorat. (2011). Casablanca, Maroc.
- [18] S. Ghali, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. Utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de magister. (2008). Skikda, Algérie.
- [19] S. Guesmia. L'adsorption des colorants (Bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite. (2015) 6.
- [20] N. Sedira Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, (2013) 32-45.
- [21] I. Lansari. Elimination des colorants textiles par des adsorbants naturels. (2021) 28-29
- [22] F. Medjdoub. Adsorption du Paracétamol par l'utilisation des différents types d'adsorbants naturels. (2018) 31-32.
- [23] A. Aarfane, A. S., M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, M. Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants. *J. Mater. Environ. Sci.* 5(6)(2014) 1927-1939
- [24] Giles, C.H, Smith, D, Huitson, A. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid, Int, Sci.* 47(1974) 755-765.
- [25] Degrémont Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Edition (2005). Degrémont, Rueil-Malmaison

- [26] G. Crini, P.M. Badot, E. Guibal, " Chitine et chitosane du biopolymère à l'application.(2009)Presses universitaires de Franche-Comté.
- [27] Laine, J. Calafat, A, Labady, M, 1989, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 191–195
- [28] F. A. Al-Rub, M. Kandah N. Al-Dabaybeh. Nickel removal from aqueous solutions using Sheep Manure Wastes. *Engineering in Life Science* 2(2002)111–116.
- [29] BENABBAS Khaled. Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant. Thèse de doctorat (2020); Université Badji Mokhtar–Annaba.
- [30] BOUZID Samia. Adsorption des différents polluants sur des argiles. Mémoire de Magister (2010). Université des Sciences et de la Technologie d'Oran, Mohamed BOUDIAf
- [31] C Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solution of carbon materials (2004) 42-94.
- [32] Y. Slokar. M.A.M. Le Marechal. Methods of decoloration of textile wastewater dyes and pigments 37(1998) 335-356.
- [33] J. Osnick. «Etude du potentiel d'utilisation des résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués» Thèse de doctorat (2009). Université de Lion, France.
- [34] Stuber. F, Font. J, Fortuny. A, Bengoa. C, Eftaxias. A, Fabregat. A. Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis* 33(2005)3-50.
- [35] I.U.P.A.C, Recommendation for Nomenclature of Thermal Analysis. London (1972).
- [36] L. Khenniche, Z. Chemache, M. Saidou-Souleymane, F. Aissani-Benissad. Elimination of antibiotics by adsorption on ferromagnetic carbon from aqueous media: regeneration of the spent carbon *International Journal of Environmental Science and Technology* 19(2022)9571–9586



MATERIELSETMETHODES

MATERIEL ET METHODES

Introduction

L'aspect pratique est décrit dans ce chapitre. Ce dernier est scindé en deux parties : la première partie portera sur la présentation le protocole de préparation du charbon ainsi que quelques techniques de caractérisation physiques et chimiques du charbon préparé et la seconde partie sera consacrée à la description de la procédure expérimentale correspondant à la préparation des solutions du colorant et les expériences d'adsorption de celui-ci sur le matériau préparé.

II.1. Préparation et caractérisation de charbon actif utilisé

II.1.1. Origine du précurseur

Les marc de café et les coquilles de noix ont été obtenus après collecte auprès des proches.

Les déchets ont été lavés abondamment avec l'eau de robinet pour éliminer toutes les impuretés puis séchés dans l'étuve réglée à 100°C. Les matériaux secs sont stockés à l'abri de l'humidité en attendant leur utilisation dans la préparation du charbon actif.

II.1.2. Préparation du charbon actif

La préparation des charbons à partir des déchets cités précédemment a été réalisée en adoptant le protocole suivant :

- Une masse définie du mélange des deux déchets cités précédemment est imprégnée avec une solution de sulfate de fer avec un taux d'imprégnation de 50%;
- Le mélange est étuvé à 85°C pendant 7 heures;
- L'échantillon est réparti dans des creusets en porcelaine puis réintroduit à l'étuve pendant 24 heures à 110°C;
- Dans un four soumis à une purge à l'azote, les creusets sont introduits pendant 10 minutes avant de déclencher le programme de chauffage. La vitesse de chauffe est fixée à 10°C/min et la température finale de carbonisation est fixée à 600°C sous atmosphère inerte;
- L'échantillon est maintenu à 600°C pendant une heure avant de subir un refroidissement jusqu'à la température ambiante sous atmosphère d'azote pour éviter l'oxydation;

- Enfin, les charbons actifs obtenus sont récupérés et stockés pour être réutilisés ultérieurement. Le charbon obtenu est nommé CAF.

II.1.3. Caractérisation des charbons préparés

Nous avons déterminé le pH_{pzc} pour connaître la charge de surface du matériau en fonction de la variation du pH du milieu réactionnel. Nous avons identifié les différents groupements fonctionnels de surface de celui-ci grâce à la spectroscopie infrarouge. La structure du matériau a été explorée grâce à la diffraction des rayons X.

II.1.3.a. Détermination du pH de point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} correspond au pH de la solution pour lequel la charge de surface nette du solide est nulle. Des aliquotes de 50 ml de solution de NaCl à 0.01M sont préparés dans plusieurs erlens. Leurs pH sont ajustés aux valeurs désirées au moyen des solutions de NaOH ou de HCl à 0.01M. Une fois le pH constant, 0.15 gramme de charbon actif est ajouté dans chaque erlen. Ces derniers sont scellés et agités pendant 24 heures. Les filtrats sont récupérés et leurs pH sont mesurés. Le pH_{pzc} correspond au point où $\text{H}_i = \text{pH}_i$ [1].



Figure II.1. Le pH mètre utilisé.

II.1.3.b. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge permet l'identification des fonctions de surface du charbon actif, issues des modifications résultantes de traitement effectué et des réactions de surface.

Les spectres infrarouges des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle «SHIMADZU FTIR 8000»,

piloté par un ordinateur. L'analyse est faite avec une résolution de 4cm^{-1}

¹. Les spectres IR FT sont enregistrés dans la région allant de $4000-400\text{cm}^{-1}$.

II.1.3.c. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Elle est aussi appelée «analyse structurale».

L'analyse des matériaux par diffraction des rayons X, est réalisée grâce au diffractomètre dont le principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda =$

1.54181 \AA) ; d: La distance inter-

réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans

diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10° et

80° .

II.2. Caractéristiques physico-chimiques des produits chimiques utilisés

Le colorant textile basique le Rouge Azucryl (RA) a été fourni par l'entreprise textile ALCOVEL d'Alger; tous les produits chimiques sont regroupés dans le **tableau II.1**

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés

Produit chimique	Formule	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque	λ_{max} (nm)
Chlorure d'hydrogène	HCl	36.50	36.50 à 38	Sigma-Aldrich	-
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	97	Biochem Chemopharma	-
Colorant rouge azucryl	$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{BrN}_6$	401.3	-	-	533

II.3. Méthodes et appareils de mesure

II.3.1. Préparation des solutions du colorant

Une solution mère du colorant RA de 1000mg/L a été préparée et a servi à la préparation des solutions filles, de concentration allant de 10mg/L à 50mg/L suite à des dilutions successives. L'ajustement du pH des solutions du colorant a été effectué en utilisant des solutions de HCl et de NaOH concentrés. La mesure du pH a été réalisée à l'aide du pH-mètre de type HANNA INSTRUMENT pH210.

II.3.2. Analyse des solutions préparées par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est très utilisée pour l'analyse quantitative dans le cas des solutions diluées. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

ϵ : coefficient d'extinction molaire;

C : Concentration molaire de la solution

l: Longueur de l'échantillon en cm;

λ : Longueur d'onde.

La longueur d'onde maximale est obtenue en réalisant un balayage du spectre pour une solution de concentration connue de la tétracycline. La longueur d'onde correspondante au maximum d'adsorption pour la tétracycline est de 360nm.

La mesure de la densité optique des solutions préparées s'est faite au moyen d'un spectrophotomètre UV visible de type UV-1800 SHIMADZU UV-Visible Spectrophotomètre (**figure II.2**).



Figure II.2. Le spectrophotomètre UV-Visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.

II.3.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Apartir de la solution mère du colorant, nous avons préparé des solutions de concentrations connues par dilutions, celles-ci sont analysées par spectrophotométrie UV.

L'analyse des étalons préparés a permis d'établir la droite d'étalonnage (**figure II.3**) qui représente l'absorbance optique en fonction de la concentration des solutions qui vérifie la loi de Beer-Lambert.

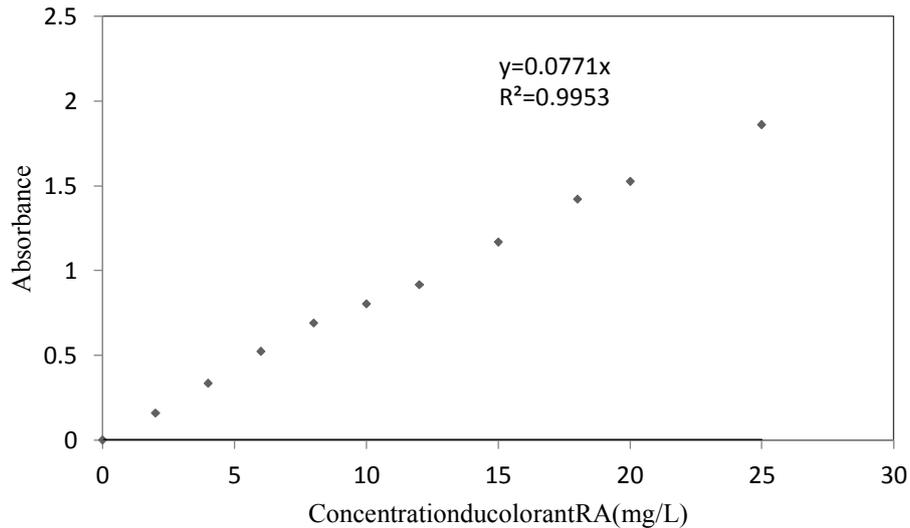


Figure II.3. Courbe d'étalonnage de RA (mg/L).

II.3.4. Procédure expérimentale de l'adsorption du colorant RA sur le charbon préparé

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié ont été réalisées dans un réacteur batch. En mettant en contact une masse d'adsorbant avec 250 ml d'une solution du colorant. L'ensemble de concentration C (mg/L) et de pH désirés est soumis à une agitation choisie de manière à obtenir une suspension homogène et sans éclaboussures sur les parois du réacteur. Une fois le charbon introduit à l'intérieur du réacteur, le chronomètre est immédiatement déclenché et des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps assez rapprochés au début puis espacés vers la fin et ce sur une période s'étalant sur trois heures. La concentration des échantillons prélevés est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen de spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda_{\max} = 533$ nm. Le passage de l'absorbance à la concentration est réalisé en utilisant la courbe d'étalonnage citée précédemment.

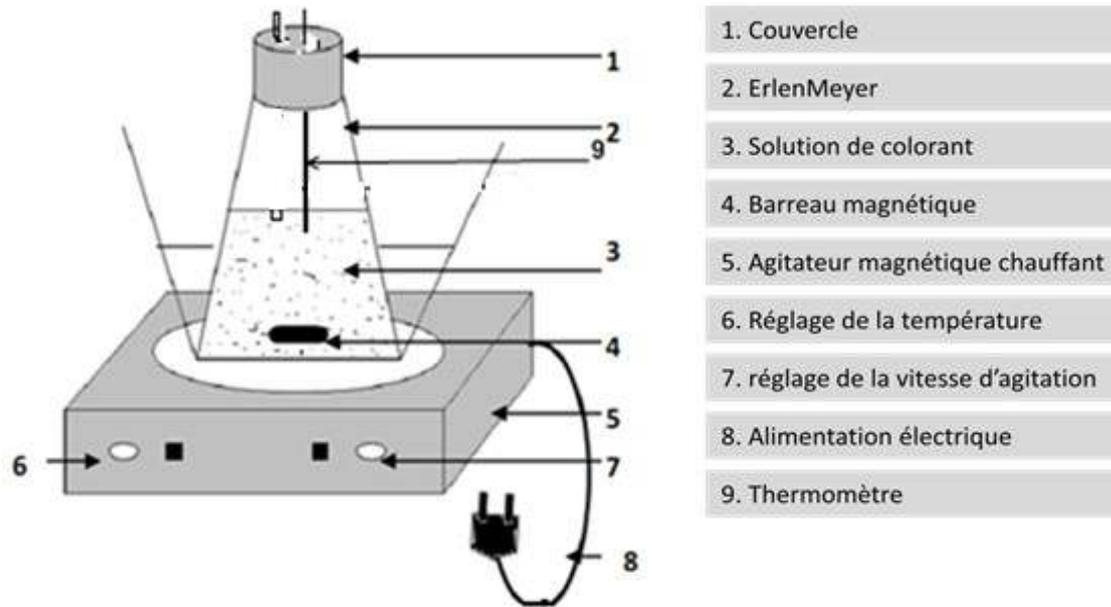


Figure II.4. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption

II.3.5. Calcul de la quantité adsorbée

La quantité d'un soluté adsorbée sur la masse considérée de l'adsorbant à un instant (t) est calculée à partir de la formule suivante:

$$q_t = (C_0 - C_t) * V / m$$

Ou:

q_t : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g);

C_0 : Concentration initiale de la solution en soluté (mg/l);

C_t : Concentration de la solution en soluté à l'instant t (mg/l);

V : volume de la solution traitée (L);

m : Masse de charbon utilisée (g).

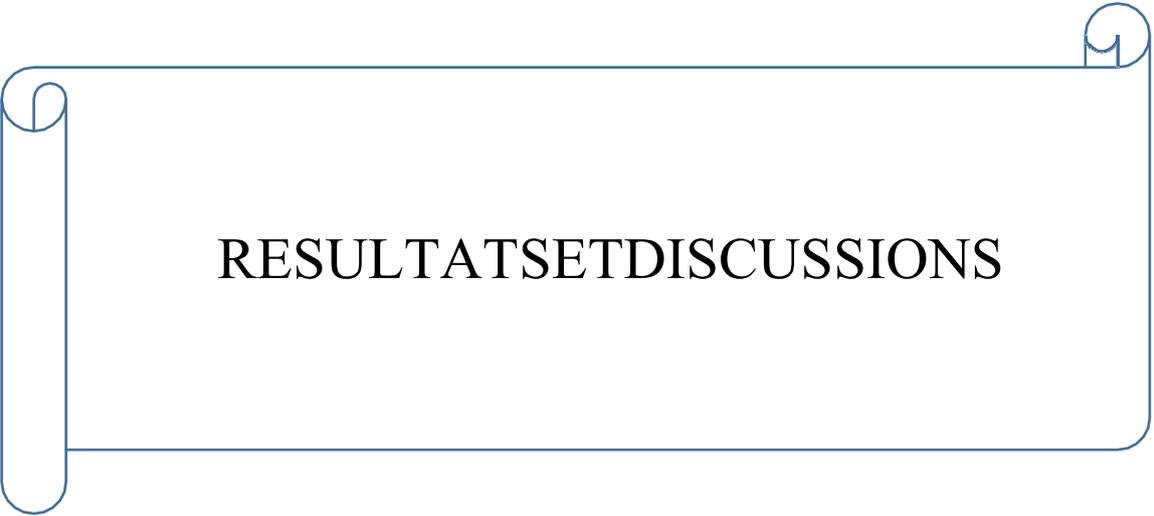
II.3.6. Rendement d'adsorption

Le rendement d'adsorption du colorant a été calculé en utilisant l'équation suivante:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100$$

Référencesbibliographiques

[1] M.Dinesh, S. Ankur, V.K. Singh, M.Alexandre-Franco, C.U. Pittman Jr. Development of magneticactivated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water Chemical EngineeringJournal172(2011) 1111-1125.



RESULTATSETDISCUSSIONS

Etude de l'élimination du colorant Rouge Azucryl par adsorption sur le charbon ferromagnétique préparé

Le colorant Rouge Azucryl (RA) a été choisi pour réaliser cette étude de commerce représentant des colorants textiles basiques utilisés dans l'industrie textile afin de tester l'efficacité du charbon ferromagnétique préparé au laboratoire de Génie de l'environnement vis-à-vis de ce type de molécules.

Sachant que le processus d'adsorption est affecté par les propriétés de l'adsorbat d'une part et des caractéristiques de l'adsorbant d'autre part, nous allons entamer ce chapitre en présentant quelques caractéristiques du charbon préparé.

III.1. Caractéristiques du charbon actif magnétisé

III.1.a. Analyse de la chimie de surface

L'analyse chimique de surface du matériau a été possible grâce à la connaissance de:

- La valeur du H_{pzc} .

- La nature des groupements fonctionnels de surface par la spectroscopie infrarouge.

1- **Le H_{pzc}** du charbon préparé magnétisé est égal à 5,2 ce qui lui confère un caractère acide.

2- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse FTIR du charbon actif préparé magnétisé (CAF) est représentée sur la **Figure III.1**

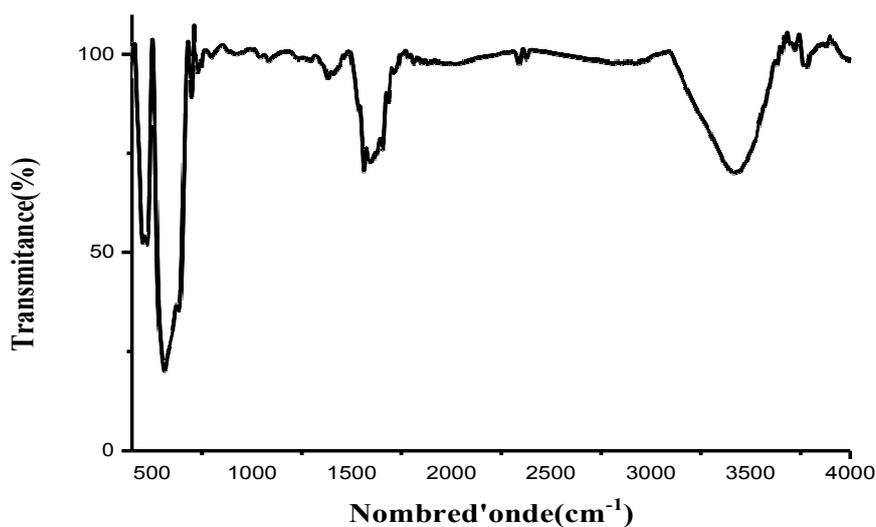


Figure III.1. Spectre infrarouge de CAF

Les groupements fonctionnels caractéristiques du matériau correspondants au spectre infrarouge présentés sur la figure précédente sont résumés dans le **Tableau III.1**

Tableau III.1. Groupements fonctionnels correspondants au spectre infrarouge de CAF [1]

Nombred'onde cm^{-1}	Groupement fonctionnel
3400-3500	Large bande attribuée vibration de la liaison O-H de la fonction phénolique et de l'eau adsorbée.
1700	Vibration d'élargissement de la liaison C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques
1650	Groupes lactoniques et carboxyliques vibration d'élargissement de la liaison C=O et aux vibrations des liaisons C=C dans des cycles aromatiques
1100-1400	Vibration de la liaison C-O et les liaisons de type O-H des groupements carboxyliques, phénoliques, éthers et lactoniques.
1050	groupements phénoliques et/ou à la formation d'espèces hydroxyles telles que -FeOH ou Fe-OH-Fe.
581	Présence de Fe_3O_4
448	Présence de Fe_3O_4

Les résultats précédents montrent la coexistence des groupements acides et basiques sur la surface du matériau, en plus de la confirmation de la fixation de l'oxyde de fer qui confère le caractère ferromagnétique au charbon.

III.1.b. Analyse structurale: Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.2 représente le spectre de la diffraction X du charbon actif préparé.

Le matériau présente une morphologie cristalline indiquée par la présence de pics à $2\theta = [32, 35, 55, 58, 62, 64]$; Ces pics correspondent aux raies caractéristiques de la magnétite Fe_3O_4 (220), (311), (400), (422), (511) et (440). Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Shah et al. [2].

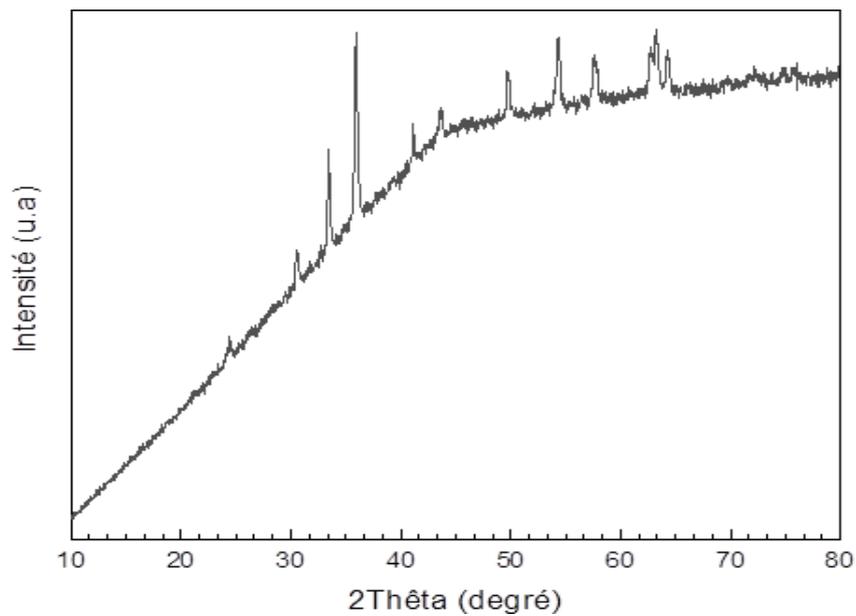


Figure III.2. Spectre de la diffraction X de CAF

III.2 .Etude du processus d'adsorption

III.2.1. Influence de temps de contact adsorbant-adsorbé

Les essais d'adsorption du colorant sur le charbon préparé sont réalisés suivant la procédure expérimentale décrite précédemment (chapitre II). L'étude de l'effet de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé est réalisée dans le domaine de concentrations initiales choisi (10-50 mg/L) et de température ambiante égale en moyenne à 23°C et de pH libre de la solution colorée égal à 5,6. et une masse de charbon de 1 g/L. La Figure III. 3 présente l'évolution de la quantité adsorbée en colorant en fonction du temps. Toutes les courbes de cinétique présentent la même allure. Elles dévoilent que la fixation du colorant est assez rapide au début du processus et ralentit progressivement à l'approche de $t = 180$ minutes. La rapidité du processus est due au grand nombre des sites actifs disponibles sur la surface de charbon actif ferromagnétique attirant les molécules ; Par conséquent, la diffusion de la molécule de la solution vers la surface de l'adsorbant se trouve fortement accélérée par l'augmentation de la concentration locale du rouge Asucryl. Pour des temps de contact élevés, le processus se voit ralentir ; la diffusion de la molécule devient plus difficile pour le reste de la concentration non adsorbée pour atteindre l'équilibre au bout de 180 min. Ce phénomène peut être attribué au fait que les sites d'adsorption non occupés deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules des solutés en solution à fortes concentrations et celles adsorbées (encombrement stérique) et à la difficulté des molécules à diffuser dans les pores du matériau, ou éventuellement la saturation de la surface du matériau [3]. Compte tenu de ces résultats, nous avons fixé la durée de nos expériences à 180 minutes pour le reste de nos expériences.

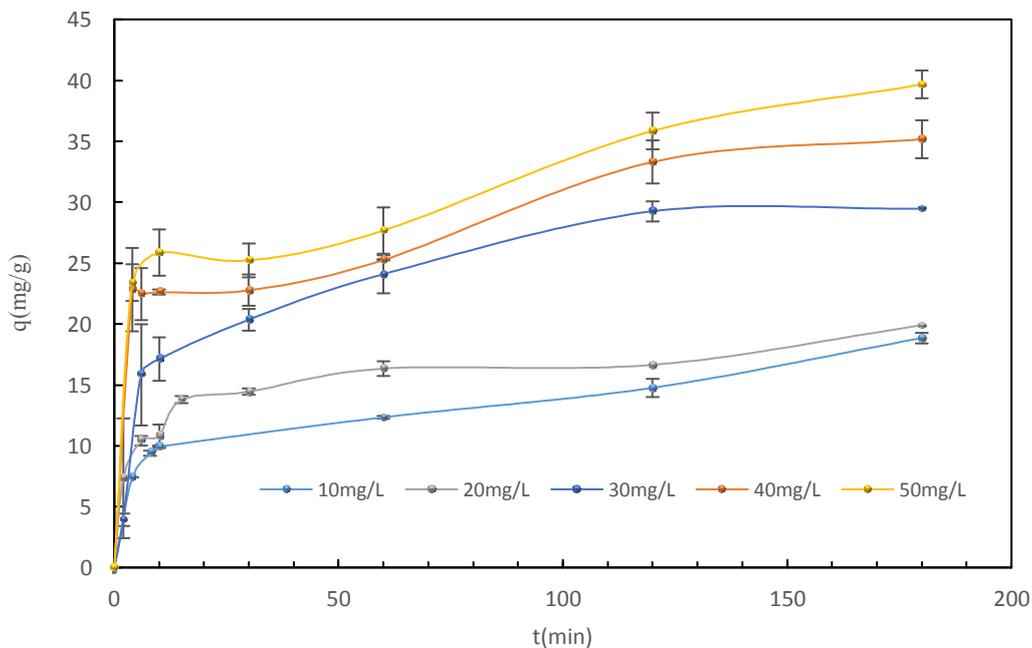


Figure III.3. Effet de temps de contact et de la concentration initiale du colorant sur la quantité adsorbée sur le CAF. (Conditions: pH=5,6, $T_{amb}=23^{\circ}C$, CAF = 0,5 g/L).

III.2.2. Effet de la concentration initiale de l'adsorbat

(Figure III.3) montre également

que le processus d'adsorption du colorant sur le charbon actif dépend fortement de la concentration initiale de celui-ci. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en solution engendre une augmentation de la quantité adsorbée du colorant. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation du gradient de concentration en solution entre la solution et la surface de l'adsorbant.

Le transfert de solution se fait d'autant mieux que la concentration de la solution est élevée [4].

Les résultats présentés dans le **Tableau III.2** montrent que la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre augmente de 18,84 à 39,67 mg/g dans le domaine de concentration allant de 10 à 50 mg/L. L'efficacité de rétention est importante pour une concentration initiale de 10 mg/L, c'est-à-dire pour les faibles concentrations initiales.

La valeur du rendement d'adsorption diminue de 94,20 % à 39,67 % lorsque la concentration initiale du colorant varie de 10 à 50 mg/L.

Tableau III.2. Quantité du colorant le Rouge Asucryl adsorbée à l'équilibre sur le charbon préparé ferromagnétique

Température (°C)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	Rend (%)
19-28	10	18,84	94,20
	20	19,8962387	49,72
	30	29,45	49,08
	40	35,17	43,96
	50	39,67	39,67

III.2.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend fortement de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La cinétique d'adsorption pour un système quelconque traduit un transfert inter-faciale assez complexe.

La cinétique peut donc être régie par une ou plusieurs étapes cependant, la vitesse de processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente et afin d'interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus. Afin d'expliquer le mécanisme d'adsorption et définir l'étape limitant la cinétique de processus, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles usuellement sollicités ; le pseudo-

premier ordre [5], le pseudo-second ordre [5] et le modèle de diffusion intra-particulaire [5] ont été utilisés dans

cette étude. L'application de ces modèles a permis de déterminer les coefficients caractéristiques du processus.

L'applicabilité de ces modèles est testée par la construction des formes linéaires pour chaque modèle. Le coefficient de corrélation (R^2) des droites de régression et les modules de déviation relative notée (APE) ont été calculés afin de vérifier la validité des modèles. Le module de déviation permet d'évaluer l'écart moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle [6].

Ce facteur est donné par la formule suivante: $APE = \frac{100}{N} \left[\sum_{i=1}^N \frac{|q_{t_{exp}} - q_{t_{cal}}|}{q_{t_{exp}}} \right]$

$q_{t_{exp}}$ et $q_{t_{cal}}$ sont respectivement les quantités expérimentales et théoriques à l'instant t . N : nombre des points expérimentaux.

1-Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante: $\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$

q_e (mg/g) : quantité adsorbée à l'équilibre q_t (mg/g): quantité adsorbée à l'instant t . k_1 : constante de vitesse de pseudo-premier ordre. L'application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour les deux systèmes étudiés a conduit aux tracés de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) pour les différentes conditions expérimentales: $pH = 5,6$, $T_{amb} = 23^\circ C$, $m_{CAF} = 0,5 g/L$.

L'application du modèle a conduit à la **Figure III.4**.

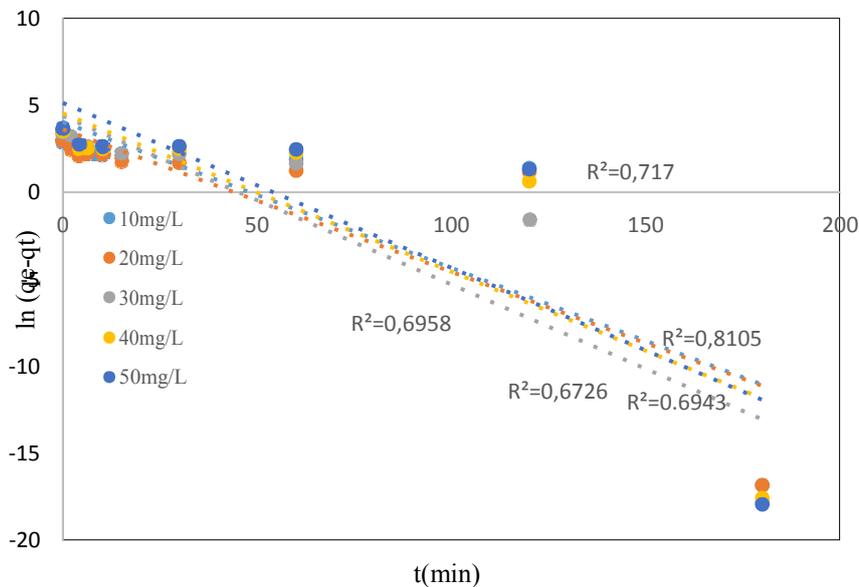


Figure III.4. Modélisation de la cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Azucryl pour différentes concentrations initiales sur le CAF ($m_{CAF} = 0,5 g/L$; $pH = 5,6$; $T = 23^\circ C$). Modèle du pseudo premier ordre.

Nous constatons que l'ajustement des données expérimentales par ce modèle ne convient pas et donc ce modèle est décrit pas le processus d'adsorption des deux substances sur le CAF.

1-Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle a été testé pour l'adsorption du colorant sur le charbon magnétisé dans le domaine de concentrations initiales allant de 10 à 50 mg/L; Pour se faire nous avons représenté les données expérimentales en utilisant la forme linéaire de pseudo-second ordre qui s'exprime comme suite:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_t q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.5**.

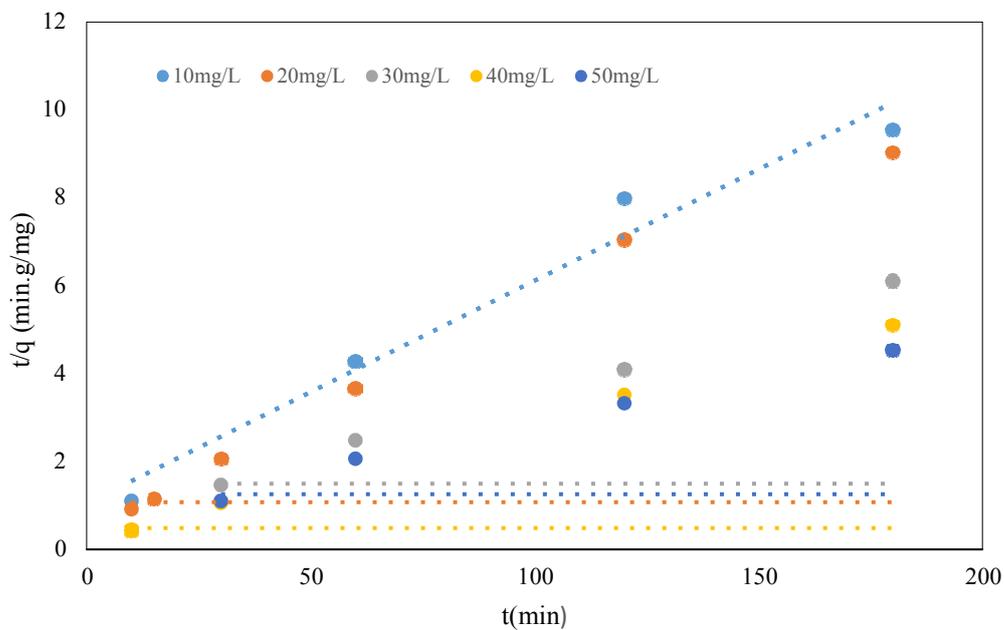


Figure III.5. Modélisation de la cinétique de l'adsorption du colorant Rouge Azucryl pour différentes concentrations initiales sur le CAF ($m_{CAF}=0,5\text{g/L}$; $\text{pH}=5,6$; $T=23^\circ\text{C}$). Modèle de pseudo-second ordre.

Au vu de ces résultats, les tracés obtenus sont des droites ne passant pas par l'origine, les valeurs de (R^2) sont très élevées et sont toutes de l'ordre de 0,99 et Les quantités fixées à l'équilibre q_e sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement, résultats confirmés par la valeur de l'erreur (APE) étant faible.

Tableau III.3. Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le CAF. Modèle pseudo second ordre.

Température (°C)	C ₀ (mg/L)	k ₂ (g/mg.min)	q _{ecalcal} (mg/g)	q _{exp} (mg/g)	R ²	APE(%)
20	10	0,003	18,83	18,84	0,9813	6,23
	20	0,0042	20,284	19,89	0,9902	4,92
	30	0,0016	32,89	29,45	0,9978	2,19
	40	0,00354	36,49	35,17	0,9997	4,87
	50	0,00093	43,86	39,66	0,9941	4,79

Par conséquent, la condition de validité de modèle est vérifiée. Nous déduisons, ainsi que l'adsorption du colorant sur le charbon CAF suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

3-Modèle de diffusion intra-particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. Selon Webber et Morris, l'expression cinétique de diffusion intra-particulaire est souvent présentée par :

$$q_t = k_d t^{0.5} + \delta$$

Avec :

k_d : Constante de diffusion intra-particulaire;
 δ : constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

L'application et l'exploitation de ce modèle peut conduire à trois cas de figures :

- Si $q_t = f(t^{0.5})$ est une droite qui passe par l'origine ($\delta = 0$), la diffusion intra-particulaire contrôle le processus;
- Si $q_t = f(t^{0.5})$ est une droite qui ne passe pas par l'origine ($\delta \neq 0$), deux mécanismes de diffusion intra et extra-particulaire attribuent au contrôle de la cinétique;
- Plus l'ordonnée à l'origine (δ) est grande, plus la contribution à la diffusion extra-particulaire est importante.

Le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ illustré sur la **Figure III.6** donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

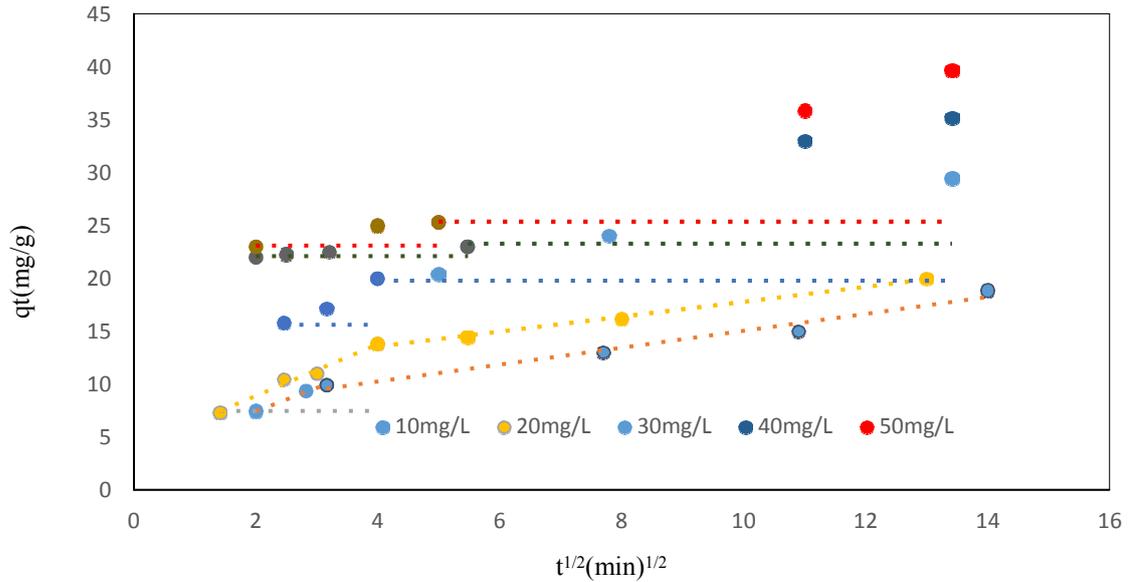


Figure III.6. Représentation de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du colorant Rouge Azurine sur le CAF.

La première linéarité représente l'étape d'adsorption instantanée ou adsorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption.

Le tableau 4 présente les valeurs des constantes de diffusion intra-particulaires (K_{d1} , K_{d2}).

La constante de vitesse de diffusion (K_{i1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{i2}) sauf pour 40 et 50 mg/L.

Le colorant RA est d'abord adsorbé par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée dans le cas de C_0 égale à 10, 20 et 30 mg/L. La molécule de colorant diffuse dans les pores internes au sein des particules et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules de colorant diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

Tableau III.4. Paramètres cinétiques relatifs à l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le CAF. Modèle intra-particulaire.

C_0 (mg/L)	Kd_1 (mg. $g^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	δ_1	R_1^2	Kd_2 (mg. $g^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)	δ_2	R_2^2	APE (%)
10	2,20	3,04	0,99	0,79	7,05	0,97	3,29
20	2,43	4,03	0,98	0,73	10,76	0,99	4,70
30	2,71	8,97	0,97	1,04	15,65	0,99	1,92
40	0,27	21,57	0,96	1,58	14,62	0,98	3,38
50	0,80	21,5	0,96	1,72	16,77	0,99	0,27

En résumé, il en ressort de l'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RA sur le charbon préparé que celle-ci est contrôlée par deux mécanismes : le transfert externe et la diffusion intra-particulaire.

III.2.4. Effet de la masse de charbon sur la quantité de colorant adsorbée

Afin d'estimer la teneur optimale du charbon actif utilisé CAF pour l'adsorption du colorant le rouge azucryl, des expériences d'adsorption de celles-ci ont été menées sur une solution de concentration initiale à 10 mg L^{-1} de chaque substance, à laquelle différentes masses du charbon CAF ont été ajoutées dans un intervalle de 0,5 à 1,5 g/L. Les résultats de l'évolution temporelle de la capacité de rétention à différentes doses de CAF sont illustrés sur la **Figure III.7**.

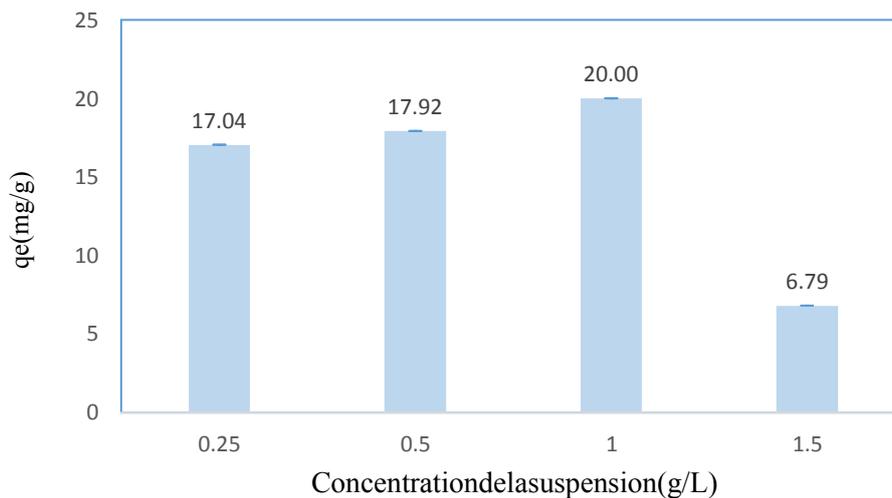


Figure III.7. Effet de la masse de charbon préparé sur la quantité de RA adsorbée sur le CAF ($T=23^\circ\text{C}$, $C_0=10 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=5,6$)

En examinant les résultats de la **Figure III.7**, il en ressort que la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre pour une concentration initiale de 10 mg/L, passe de 17 mg/g à 20 mg/g lorsque la concentration massique de CAF passe de 0,25 à 1 g/L. Puis diminue à 6,79 mg/g pour une concentration de 1,5 g/L de charbon. L'augmentation de la masse de l'adsorbant accroît la surface de contact adsorbant/adsorbat et donc le nombre de sites disponibles d'adsorption ; cependant, une grande quantité de charbon peut engendrer l'agglomération des particules du solide à cause du caractère hydrophobe de celui-ci, ce qui peut conduire à la diminution de la surface de contact et donc au nombre des sites actifs disponibles.

La meilleure rétention a été enregistrée en présence de CAF à 1 g/L de charbon préparé.

III.2.5. Effet de pH initial de la solution

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend fortement de la charge de surface et de la texture de l'adsorbant. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement ou négativement. Le pH_{pzc} dit pH du point de zéro charge, représente la frontière où la charge de surface de l'adsorbant est nulle et change de signe de part et d'autre ; la surface du solide est positive pour des valeurs de pH du milieu inférieures à la valeur du pH_{pzc} et négative pour des valeurs de pH supérieures à celle de pH_{pzc} .

Le charbon ferromagnétique préparé utilisé dans cette étude a un caractère acide car son $pH_{pzc} = 5,2$

La surface de charbon est chargée positive pour les $pH < pH_{pzc} = 5,2$, elle est neutre pour un $pH = pH_{pzc} = 5,2$ et négative pour des $pH > pH_{pzc} = 5,2$.

L'étude de l'effet du pH sur la quantité du colorant RA adsorbée sur le CAF a été réalisée dans un intervalle de pH compris entre 3,3 et 9,5, pour des solutions de 10 mg/L, en présence de 0,5 g/L de charbon et à la température ambiante de 23°C en moyenne.

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.8**.

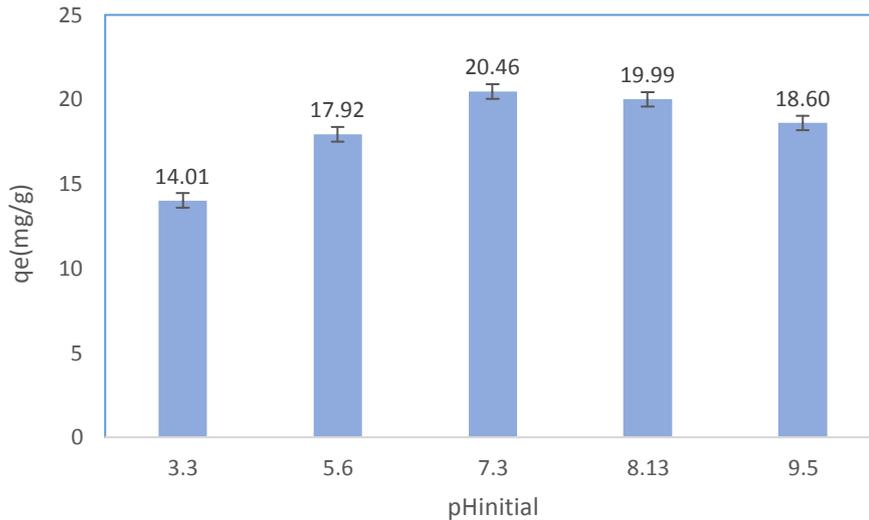


Figure III.8. Effet de $pH_{initial}$ de la solution sur la quantité de RA adsorbée sur le CAF ($T=23^{\circ}C$, $C_0=10\text{mg/L}$, $C_{CAF}=0,5\text{g/L}$).

Les quantités du colorant RA adsorbées sont appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3,3 et 9,5, avec un pic de rétention vers $pH=7,3$ puis une légère diminution d'efficacité est observée avec l'augmentation du pH jusqu'à $pH=9,5$; La quantité adsorbée augmente de 14mg/g (58,24%) à $20,46\text{mg/g}$ (99,1%) puis diminue légèrement pour atteindre la valeur de $18,60\text{mg/g}$ pour un $pH=9,5$ (88%). Nous constatons que le processus d'adsorption du colorant sur le charbon préparé est plus efficace pour un pH neutre.

L'adsorption est plus faible à un pH acide, cela peut être attribuée à deux raisons ; Lorsque le pH du système diminue, le nombre de sites adsorbants chargés négativement diminue et le nombre de sites de surface chargés positivement augmente, ce qui ne favorise pas l'adsorption de cations de colorants chargés positivement en raison de la répulsion électrostatique. De plus, le faible taux d'adsorption du colorant à un pH acide peut être attribué à la présence de H^+ en excès qui entrent en compétition avec les groupes cationiques du colorant pour les sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été obtenus par Miziti et al. pour l'adsorption du même colorant sur l'argile régénérée [7].

III.2.6. Effet de la température – Etude thermodynamique

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant ce paramètre de 20 à $50^{\circ}C$. Les essais ont été réalisés en agitant $0,5\text{g}$ de charbon préparé dans 250mL de la solution de rouge azucryl à 10mg.L^{-1} .

Les résultats obtenus et présentés sur la **Figure III.9** ont révélé que la capacité d'adsorption diminue en augmentant la température, cela est plus marquant pour les concentrations initiales variant de 30 à 50 mg/L, donc l'adsorption est de nature exothermique.

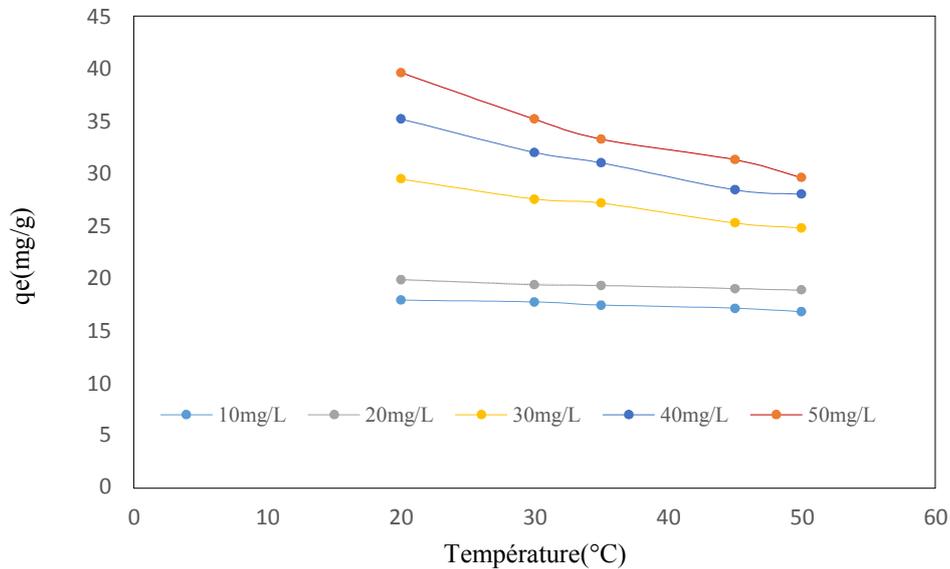


Figure III.9. Effet de la température sur la quantité du colorant RA adsorbée sur le CAF ($C_0=10\text{mg/L}$), $\text{pH}=5,6$, $C_{\text{CAF}}=0,5\text{g/L}$)

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibre à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par:

$$\Delta G = -RT \ln(K_c)$$

Où ΔG° est la variation d'énergie libre ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R est la constante universelle des gaz ($8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),

T est la température absolue (K),

K_c est la constante d'équilibre.

Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être recalculées à partir de l'équation de Van't Hoff comme suit:

$$\ln K_c = \frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Les valeurs de l'enthalpie libre et celles de l'entropie ont été calculées en utilisant la formule suivante: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Le tracé de $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$ (**Figure III.10**) est une droite de pente $(\Delta H^\circ/R)$ et d'ordonnée à l'origine $(\Delta S^\circ/R)$. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption ont été déterminés à partir des résultats expérimentaux obtenus aux différentes températures.

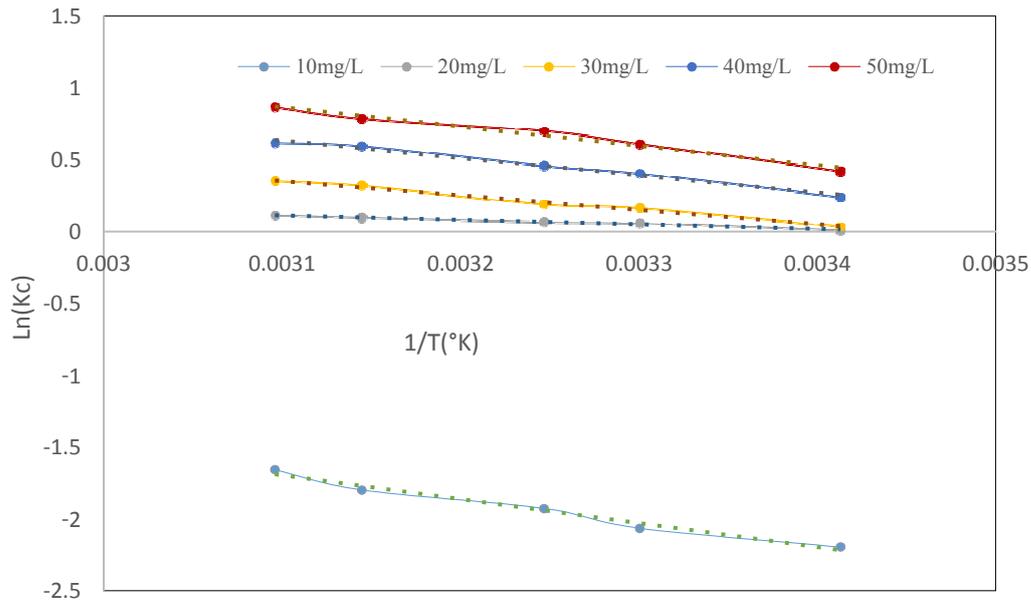


Figure III.10. Représentation de $\ln(K_c)$ en fonction de la température ($1/T$)

La représentation de $\ln K_c$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer les valeurs des différents paramètres thermodynamiques; les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau III.5**

Tableau III.5. Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant RA sur le charbon CAF

Concentration (mg/L)	Température(°C)	ΔG	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol;K})$	R^2
10	20	-22,378	-13,896	28,95	0,98
	30	-22,668			
	35	-22,812			
	45	-23,102			
	50	-23,249			
20	20	-5,15	-2,554	8,86	0,9804
	30	-5,238			
	35	-5,282			
	45	-5,371			
	50	-5,416			
30	20	-16,686	-8,287	28,667	0,9914
	30	-16,973			
	35	-17,116			
	45	-17,403			
	50	-17,546			
40	20	-20,735	-10,057	36,443	0,9888
	30	-21,099			
	35	-21,281			
	45	-21,646			
	50	-21,828			
50	20	-23,493	-11,206	41,935	0,9819
	30	-23,912			
	35	-24,121			
	45	-24,541			
	50	-24,751			

La nature exothermique du processus est confirmée par la valeur négative de l'enthalpie de l'adsorption (ΔH) ; Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le charbon préparé est spontanée et les valeurs positives de l'entropie ΔS indiquent une augmentation du degré de désordre des molécules du colorant à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption. Des résultats similaires ont été publiés par plusieurs auteurs; Aarfane et al. [8] ont trouvé

les mêmes résultats pour l'adsorption du colorant RED 195 sur les cendres volantes. Zghal et al.[9] ont également observé les mêmes phénomènes et donc des résultats similaires pour l'adsorption de la Rhodamine B sur un composite graphite/CNT.

III.2.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité de matière adsorbée sur le solide en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre. Pour l'adsorption du colorant RA sur le charbon préparé, nous avons représenté les capacités d'adsorption du système à l'équilibre en utilisant différentes concentrations initiales allant de 10 à 50 mg/L, à pH = 5,6, avec une dose en adsorbant de 0,5 g/L et à température d'environ 23°C. L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur les **Figure III.11**.

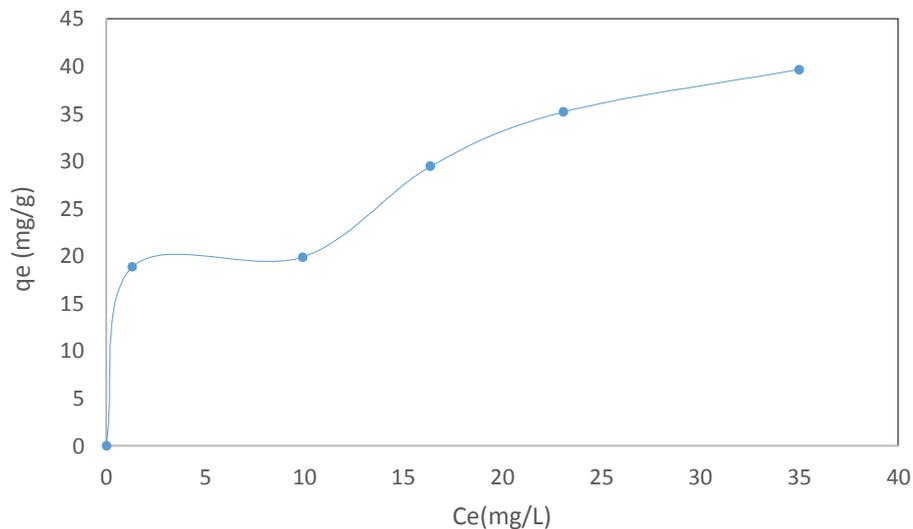


Figure III.11. Isotherme d'adsorption du colorant Rouge Azucryl

L'isotherme d'adsorption du colorant sur le charbon préparé (Figure III. 10) est de type H4, selon la classification de Giles et al. La partie initiale de l'isotherme est verticale, la quantité adsorbée est importante à concentration quasiment nulle de soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. (**Figure III.11**).

Nous constatons également l'apparition d'un second palier pour des concentrations supérieures à 10 mg/L.

D'après la littérature, les résultats obtenus suggèrent que l'eau adsorbée sur le même site que le colorant, ce qui implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre l'eau et l'adsorbat et il faut prendre en considération l'orientation des molécules à la surface (adsorption verticale ou à plat); ceci est dû au fait

qu'il n'est pas possible de considérer les molécules comme approximativement sphériques, ce qui est visible pour des concentrations supérieures à 10 mg/L sur la **Figure III.11**.

III.2.8. Modélisation de l'adsorption du colorant Rouge Azucryl sur le charbon préparé

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide (C_e) et celle adsorbée sur le matériau (Q_e). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât. Les résultats obtenus sont représentés dans le **Tableau III.6**.

Tableau III.6. Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir et Freundlich

Modèle d'isotherme	Paramètres
Langmuir 1	$b=0,035$ (L/mg)q $m=78,12$ $mg/gR^2=0,98$ $R_L=0,27$ $APE=3,67\%$
Langmuir 2	$b=0,28$ $q_m=41,66$ mg/gR $^2=0,97$ $R_L=0,08$ $APE=16\%$
Freundlich	$K_F=15,40$ $n=3,33$ $R^2=0,75$ $APE=67,64\%$

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur des coefficients de corrélation R^2 en premier lieu : plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré. De plus, il faut tenir compte de la valeur de l'erreur moyenne (APE) calculée en utilisant les points de l'ensemble du domaine expérimental.

En se référant aux valeurs des paramètres regroupés dans le **Tableau III.6**, nous pouvons conclure que le modèle de Langmuir décrit au mieux l'adsorption du colorant sur le charbon actif magnétisé. Les meilleurs coefficients ont été obtenus en utilisant la forme 1 de Langmuir. Par conséquent, l'isotherme donnée par la forme linéaire est celle qui semble décrire au mieux le processus d'adsorption de RA sur le charbon préparé magnétisé. Résultats confirmés par la **Figure III.12**.

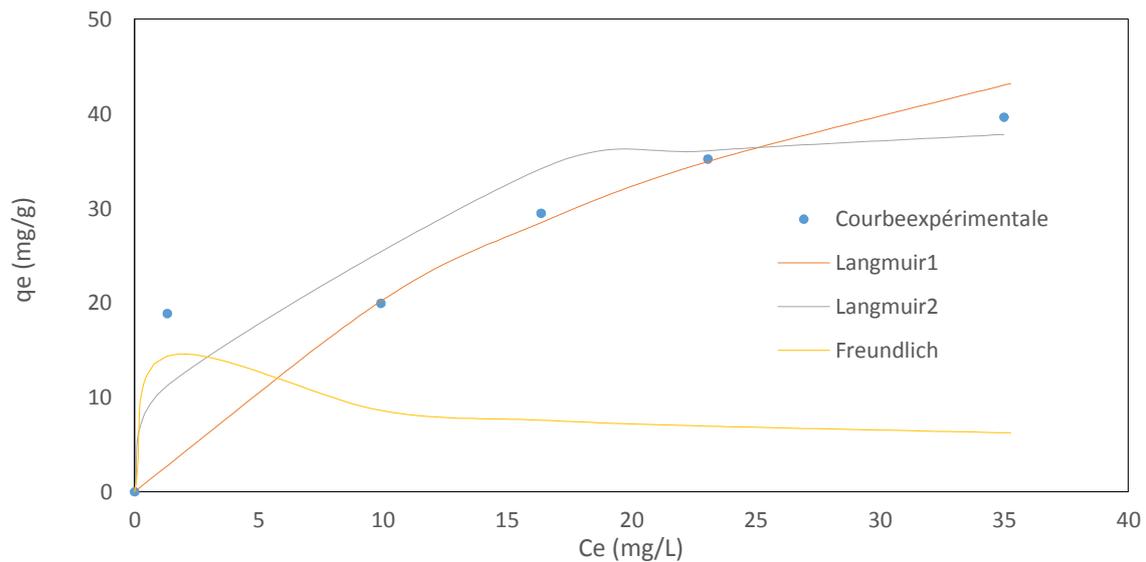
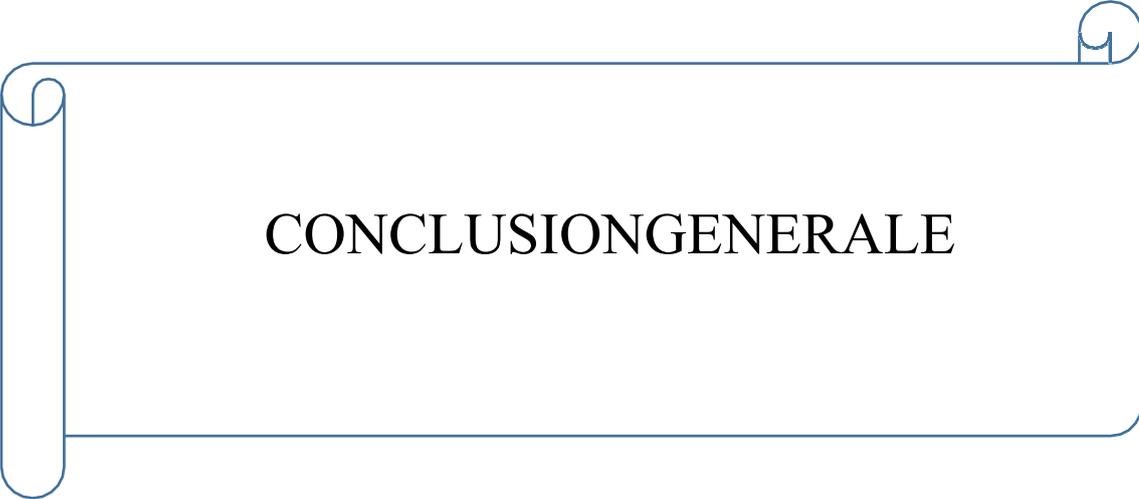


Figure III.12. Comparaison des quantités du colorant adsorbées expérimentales et calculées sur le CAF avec le modèle de Langmuir et de Freundlich

Références bibliographiques

- [1] T.V.Nagalakshmi I, K.A. Emmanuel, CH.sureshababu, CH.chakrapan, P.pauldivakar. Preparation of mesoporous activated carbon from jackfruit ppi-1 waste and development of different surface functional groups. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* 54(2015)189-200.
- [2] I.Shah, R. Adnan, W.S.W. Ngah, N. Mohamed, Iron impregnated carbon materials with improved physicochemical characteristics, *Materials Science and Engineering B* 201(2015) 1–12.
- [3] S.Chen, J.Zhang, C. Zhang, Q.Yue, Y. Li, C. Li. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination* 252(2010)149–156.
- [4] R. Rostamian, H. Behnejad. A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 147(2018)117–23.
- [5] H.T. Fan, L.Q. Shi, H. Shen, X. Chen, K.P. Xie. Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media. *RSC Advances* (2016) 6109983–109991
- [6] Y. Liu¹, X. Liu, W. Dong, L. Zhang, Q. Kong, W. Wang. Efficient Adsorption of Sulfamethazine onto Modified Activated Carbon: A Plausible Adsorption Mechanism. *scientific Reports* 7(2017).
- [7] Chafika Mezitia, Abdelhamid Boukerroui, Removal of a Basic Textile Dye from Aqueous Solution by Adsorption on Regenerated Clay; *Procedia Engineering* 33(2012) 303–312.
- [8] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red 195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red 195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) *J. Mater. Environ. Sci.* 5(6) (2014) 1927-1939
- [9] S. Zghal, I. Jedidi, M. Cretin, Sophie Cerneaux, Makki Abdelmouleh. Adsorptive Removal of Rhodamine B Dye Using Carbon Graphite/CNT Composites as Adsorbents: Kinetics, Isotherms and Thermodynamic Study. *Materials* 2023, 16, 1015.



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'élimination d'un colorant textile, en l'occurrence le Rouge Azucryl par adsorption sur un charbon ferromagnétique préparé en valorisant deux déchets domestiques, produits en grande quantité par les ménages à savoir, le marc de café et les coquilles de noix, a été réalisée dans un réacteur batch.

Le charbon ferromagnétique a été préparé par imprégnation des deux déchets avec le sulfate de fer heptaédrique puis calciné à 600 °C pendant une heure, sous atmosphère d'azote. L'analyse chimique rendue possible grâce à l'infra-rouge et à la détermination du pH point zéro charge ($pH_{pzc}=5,3$) du matériau a révélé que ce dernier a un caractère acide. L'analyse structurale a révélé la présence de la magnétite dans la structure du matériau obtenu, ce qui lui confère le caractère magnétique.

L'objectif principal visé par le présent travail est d'optimiser quelques paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption du colorant à savoir, le temps de contact adsorbant-adsorbat, la concentration initiale en polluant, la concentration de la suspension, le pH du milieu et la température de la solution. Les résultats obtenus ont révélé que :

- L'efficacité de rétention du colorant sur le charbon préparé est importante pour les faibles concentrations initiales c'est-à-dire pour une concentration initiale de 10 mg/L. Puisque le meilleur rendement obtenu pour chaque système est d'environ 94%.
- La cinétique d'adsorption du colorant RA sur le charbon préparé est contrôlée par deux mécanismes ; le transfert externe et la diffusion intraparticulaire. Elle est décrite par le modèle pseudo-second ordre.
- La meilleure rétention du colorant sur le matériau a été enregistrée pour une masse de 1 g/L en charbon préparé.
- Le pH de la solution est un facteur très important affectant d'une part la charge de la surface de l'adsorbant et d'autre part, le degré d'ionisation des espèces polluantes et que l'élimination du colorant par adsorption sur le charbon préparé est plus efficace pour un pH neutre.
- L'adsorption du colorant RA sur le charbon préparé est un phénomène spontané ($\Delta G < 0$), que le degré de désordre des molécules du colorant à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température ($\Delta S > 0$) et que le processus est exothermique et toutes les valeurs de ΔH° sont inférieures à 40 kJ/mol, valeur limite attribuée à l'adsorption physique.
- Les conditions optimales pour chaque système adsorbant-adsorbant

sont: $C_0=10\text{mg/L}$, $m_{\text{CAF}}=1\text{g/L}$, $\text{pH}=7,3$.

- L'isotherme d'adsorption du colorant sur le charbon préparé est de type H4, selon la classification de Giles et al. Cela suggère que les interactions entre les molécules adsorbées et la surface des solides sont très fortes.
- Le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption du colorant sur le charbon actif magnétisé.

A travers cette étude, nous avons mis en évidence l'efficacité du matériau pour le traitement des solutions polluées par les molécules organiques du type colorant textile. Il serait intéressant de :

- Compléter la partie caractérisation du matériau par l'analyse BET pour connaître la texture du charbon.
- Tester d'autres charbons préparés avec d'autres mélanges de déchets lignocellulosiques.
- Réaliser des tests d'adsorption de colorants textiles utilisés par l'industrie comme le Rouge Azucryl sur les déchets sans traitement et comparer avec les résultats obtenus avec les charbons obtenus avec le même déchet.
- Si le déchet ne donne pas de bons résultats, essayer de modifier sa chimie de surface pour améliorer éventuellement sa capacité à fixer des polluants comme les colorants textiles ou autres polluants.
- Utiliser d'autres modèles pour mieux décrire l'isotherme et tirer plus d'informations sur le processus.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer, de caractériser et d'évaluer les performances d'un nouveau type de charbon actif à partir de biomasses disponibles localement telles que le marc de café et les coquilles de noix. Certains chercheurs proposent l'adsorption sur les charbons actifs en poudre comme solution ultime. Mais le problème de séparation de phase par filtration et son inconvénient majeur, pour pallier ce problème, les charbons actifs peuvent être magnétisés pour faciliter leurs séparations et donc pour pouvoir les régénérer.

Le charbon actif préparé dans cette étude est magnétisé en utilisant du sulfate de fer. Pour tester ses performances, des expériences d'adsorption d'un colorant textile utilisé par l'entreprise ALCOVEL d'Akbou (BEJAIA), en l'occurrence le Rouge Azucryl ont été réalisées sur ce charbon dans un système batch.

L'étude de l'effet de quelques paramètres sur le processus d'adsorption du colorant sur le charbon préparé à savoir; la concentration initiale en colorant, la masse du charbon, le pH de la solution et la température de travail a permis de déterminer les conditions optimales du système ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7, 3$, $m_{\text{CAF}} = 1\text{g/L}$); la température a un effet négatif, ce qui suggère une adsorption physique ($\Delta H < 50\text{Kj/mol}$). L'isotherme d'adsorption du système est de type H selon la classification de Giles et al. ce qui suggère une forte affinité entre le colorant et le charbon utilisé.

Abstract

The aim of this research is to develop, characterize and evaluate the performance of a new type of activated carbon based on locally available biomasses such as coffee grounds and walnut shells. Some researchers are proposing adsorption on powdered activated carbons as the ultimate solution. To overcome this problem, activated carbons can be magnetized to facilitate their separation and thus their regeneration.

The activated carbon prepared in this study is magnetized using iron sulfate. To test its performance, adsorption experiments with a textile dye currently employed by the ALCOVEL company in Akbou (BEJAIA), namely Azucryl Red, were carried out on this carbon in a batch system.

A series of parameters were studied to determine the effect of dye adsorption on the prepared carbon: initial dye concentration, carbon mass, solution pH and working temperature. The optimal system conditions were determined ($C_0 = 10\text{mg/L}$, $\text{pH} = 7, 3$, $m_{\text{CAF}} = 1\text{g/L}$); temperature had a negative effect, suggesting physical adsorption ($\Delta H < 50\text{Kj/mol}$). The adsorption isotherm of the system is of type H according to the classification of Giles et al. which suggests a strong affinity between the dye and the carbon employed.