



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Etude de l'efficacité d'adsorption d'un
colorant sur un adsorbant végétal activé

Soutenu le /06/2023

Réalisé par :

- HEOUAINE Sirine
- NASSAR Rayane
- ZAGHBIB Nauoal

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Dr. DAMOUS Maamar

Année Universitaire 2022- 2023



Remerciements



On remercie dieu tout puissant qui nous a donné le pouvoir, le courage et la patience pour l'élaboration de ce modeste travail. Nous remercions les plus vifs sincères vont à nos parents pour leur soutien permanent.

On tient à remercier chaleureusement notre encadreur, pour l'aide qu'il nous a offert monsieur le docteur « Bougdah Nabil » ainsi que les conseils et les orientations valeureuses, pour le temps précieux qu'il nous a consacré, pour son encouragement durant l'élaboration de ce mémoire.

Nous remercions toute l'équipe du laboratoire du département de Génie des procédés, tous nos enseignants du département de génie des procédés, nous remercions à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Enfin nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.



Dédicace

Nous dédions ce travail : A mon cher père

« Abdelmadjid » que c'est sacrifiés pour me voir réussir, A ma chère mère « Fahima » pour tout le courage et la force qu'elle m'a donné pour faire ce travail.

A mes chères sœurs « Sara , Meriem , Chaima , Hadjer » A mon chère frère « Djamel » A ma grande mère « Fatima » A mes neveux « Firas , Sidra, Chad » A l'enseignant « Ayoub Akef » et A mes chères amies et A tous ceux et celles qui sont chères à nos cœur.

A tous ceux qui nous aidons, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

A tous mes camarades de promotion « 2023 »

A toutes la famille « ZAGHBIB »

Nauoal



Dédicace

Nous dédions ce travail : A mon cher père « Massoud » que c'est sacrifiés pour me voir réussir, A ma chère mère « Nadia » pour tout le courage et la force qu'elle m'a donné pour faire ce travail.

A mes chères sœurs « Aya, Romaiissa » A mon fiancé « Sami » A mes grandes mères « Zina et Djamila » A mon neveu « Yazan » et A mes chères amies Chaima, Amira, Djoumana ,khaoula, et A tous ceux et celles qui sont chères à nos cœur.

A tous ceux qui nous aidons, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

A tous mes camarades de promotion « 2023 »

A toutes la famille « Nassar »

Rayane



Dédicace

Nous dédions ce travail : A nos parents «Ferhat et Yassmina» qui nous sont très chers et dont le soutien nous avant toujours aidé à réussir dans la vie nous espérons qu'ils sont fières de nous et de notre travail, car nous somme fièrtes d'avoir des tels parents.

A mon chère sœur Loudjaine. A mon cher frère Adem. et A tous nos collègues et nos amis Hadil , Zineb, Abire, Sarra , Noura et A tous ceux et celles qui sont chères à nos coeur.

A tous ceux qui nous aidons, de prés ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

A toutes la famille « Heouaine »

Sirine

Résumé

La demande croissante des adsorbants utilisés dans les procédés de protection de l'environnement a fait que leur prix coûte de plus en plus cher ce qui suscite une recherche complémentaire pour la fabrication de nouveaux matériaux adsorbant moins coûteux à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir de la biomasse.

L'objectif de notre travail est préparé le charbon actif à partir l'écorce d'orange par carbonisation, par son utilisation dans l'élimination du colorant méthyle orange (MO).

Dans cette étude, nous sommes proposés d'appliquer le procédé d'adsorption sur un charbon activé d'un mélange contenant le méthyle orange qui est un colorant acide. Le matériau adsorbant choisi est un produit agroalimentaire, les écorces d'orange. Les essais d'adsorption en mode statique nous ont permis le constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres tel que temps de contact, la concentration initiale et la masse, l'étude de l'isotherme montre que le modèle de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du MO sur les écorces d'orange. La cinétique d'adsorption du méthyle d'orange sur les écorces d'orange activé est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

Mots clés : adsorption, charbon actif, les écorce d'orange, méthyle orange, carbonisation, isotherme et cinétique d'adsorption.

Abstract

The growing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price increasingly expensive, which gives rise to further research for the manufacture of new, less expensive adsorbent materials from non-conventional materials, specifically from biomass.

The objective of our work is to prepare activated carbon from orange peel by carbonization, through its use in the removal of methyl orange (MO) dye.

In this study, we are proposed to apply the adsorption process on activated carbon of a mixture containing methyl orange which is an acid dye. The adsorbent material chosen is an agri-food product, orange peel. Static adsorption tests allowed us to see that adsorption capacity is influenced by various parameters such as contact time, initial concentration and mass. The study of the isotherm shows that the Freundlich model describes well the process of adsorption of OM on orange peel. The adsorption kinetics of orange methyl on activated orange peel is perfectly described by the pseudo-first-order kinetic model.

Keywords: Adsorption, activated carbon, orange peel, Methyl Orange, carbonization, isotherm and adsorption kinetics.

الملخص

أدى الطلب المتزايد على الممتزات المستخدمة في عمليات حماية البيئة إلى جعل سعرها باهظ الثمن بشكل متزايد ، مما يؤدي إلى مزيد من البحث لتصنيع مواد ماصة جديدة أقل تكلفة من مواد غير تقليدية ، وتحديدًا من الكتلة الحيوية. الهدف من عملنا هو تحضير الكربون المنشط من قشر البرتقال عن طريق الكربنة ، من خلال استخدامه في إزالة صبغة برتقال الميثيل.

في هذه الدراسة ، نقتراح تطبيق عملية الامتزاز على الكربون المنشط لخليط يحتوي على برتقال الميثيل وهو صبغة حمضية.

المواد الممتازة المختارة هي منتج غذائي زراعي ، قشر البرتقال. سمحت لنا اختبارات الامتزاز الثابتة برؤية أن قدرة الامتزاز تتأثر بمعاملات مختلفة مثل وقت التلامس والتركيز الأولي والكتلة ، وتظهر دراسة متساوي الحرارة أن نموذج فرنديش يصف جيدا عملية امتصاص برتقال الميثيل على قشر البرتقال ، يتم وصف حركية الامتزاز لمثيل البرتقال على قشر البرتقال المنشط بشكل مثالي من خلال النموذج الحركي الزائف من الدرجة الأولى.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، قشر البرتقال ، برتقال الميثيل ، الكربنة ، متساوي الحرارة وحركية الامتزاز.

Liste des abréviations

Symbole	Signification	Unité
λ_{\max}	Longueur d'onde	nm (nanomètre)
-C=C-	Groupe vinyl	/
-N=N-	Groupe azo	/
-NO	Groupe nitroso	/
=C=O	Groupe carbonyle	/
NO₂	Groupe nitro	/
-NH₂	Groupe amine	/
-NHCH₃	Groupe méthylamino	/
-OH	Groupe hydroxyle	/
-OR	Groupe alkoxy	/
NaOCl	Hypochlorite	/
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène	/
Na₂SO₄	Sulfate de sodium	/
XXe	20 ^e siècle	/
t	Temps de contact	min
pH	Potentiel hydrogène	/
B	La constante de Langmuir	/
R_L	Facteur de séparation (adimensionnel)	
K_L	Constante de Langmuir	L/mg
q_e	Quantité adsorbée par gramme du solide	mg/g
C_e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption	mg/l
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	J/mol
A	Constante de l'isotherme de Temkin	L/g
R	Constante des gaz parfaits	J/mol K

Liste des abréviations

T	Température	K
bT	Fonction de la chaleur d'adsorption	/
BET	Brunaue, Emmett, Teller	
q_t	Capacité adsorbée au temps	mg/g
q_m	Capacité de rétention monomoléculaire	mg/g
K_B	Constante de B.E.T	/
P	La pression partielle	/
P₀	La tension de vapeur du soluté	/
P/P₀	L'activité ou saturation	/
CO₂	Dioxyde de carbone	/
CO	Monoxyde de carbone	/
CA	Charbon actif	/
CAP	Charbon actif en poudre	/
µm	Micromètre	/
CAG	Charbon actif en grain	/
UV	Ultraviolet	/
I₀	Intensité du faisceau incident	/
I	Intensité du faisceau émergent	/
ε	Coefficient d'absorption molaire	L/mol.cm
L	épaisseur de la cuve	/
MO	Méthyle orange	/
N=N	Groupe azoïque	/
IUPAC	International Union of pure and Applied Chemistry	/
C_f	Concentration de la solution finale	mg/l

Liste des abréviations

V_i et V_f	Représentent respectivement le volume à prélever de la solution initiale et le volume de la solution finale	L
Abs	Absorbant	/
m	La masse de l'adsorbant	g
C₀	Concentration initiale en soluté en phase liquide	mg/g
C_t	Concentration du soluté en phase liquide au temps	mg/l
V	Volume de solution	L
R(%)	Rendement	%
C_e	La concentration à l'équilibre	mg/l
k₁	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre	min ⁻¹
k₂	Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre	/
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre	mg/g
q_t	Quantité adsorbée au temps	mg/g
1/n	Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption	/
R_L	Paramètre d'équilibre ou facteur de séparation	/
R	Coefficient de corrélation	/
K_{int}	La constante de la diffusion intra particule	mg/g min ^{1/2}

Liste des figures

N	Titre	page
Chapitre I : Généralités sur les colorants		
Figure I.1	L'indigo.	4
Figure I.2	Les racines de garance.	4
Figure I.3	Le safran.	5
Figure I.4	Squelette anthraquinonique.	7
Figure I.5	Structure de colorant azoïque.	7
Figure I.6	Structure de colorant triphénylméthane.	8
Figure I.7	Structure de colorant indigoïde.	8
Figure I.8	Structure de colorant nitré et nitrosé.	9
Figure I.9	Squelette de Rouge Congo.	9
Figure I.10	Squelette de bleu capri.	10
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption		
Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.	15
Figure II.2	Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface.	17
Figure II.3	Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir.	22
Figure II.4	Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich.	23
Figure II.5	Isotherme I.	25
Figure II.6	Isotherme II.	25
Figure II.7	Isotherme III.	26
Figure II.8	Isotherme VI.	26
Figure II.9	Isotherme V.	27
Chapitre III : Le charbon actif		
Figure III.1	Charbon actif en poudre.	31
Figure III.2	Charbon actif en grain.	31

Figure III.3	Charbon actif en extrudé.	32
Figure III.4	Structure des pores du charbon actif.	33
Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur l'écorce d'orange et charbon actif		
Figure IV.1	Un spectrophotomètre UV-visible type Shimadzu UV-1900 I.	37
Figure IV.2	Schéma de principe d'un spectrophotomètre.	38
Figure IV.3	Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.	39
Figure IV.4	Les principaux constituants d'orange.	41
Figure IV.5	Flacon du méthyle orange.	42
Figure IV.6	Structure de méthyle orange.	42
Figure IV.7	Solution mère de méthyl orange.	44
Figure IV.8	Lavage des écorces d'orange.	45
Figure IV.9	Séchage Écorces d'oranges à l'air libre et l'étuve.	45
Figure IV.10	Broyage d'écorces d'oranges.	45
Figure IV.11	Tamissage des écorces d'orange.	46
Figure IV.12	Le four de carbonisation.	46
Figure IV.13	les différentes solution diluées (MO).	47
Figure IV.14	Courbe d'étalonnage de méthyle orange.	48
Figure IV.15	L'influence du temps sur l'adsorption.	48

Figure IV.16	Effet du temps de contact sur l'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute et charbon actif.	49
Figure IV.17	Effet de la masse de l'adsorption sur le rendement d'adsorption.	51
Figure IV.18	Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.	52
Figure IV.19	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle pseudo- premier –ordre.	53
Figure IV.20	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier-ordre.	54
Figure IV.21	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.	55
Figure IV.22	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.	55
Figure IV.23	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle le modèle diffusion intra – particulaire.	56
Figure IV.24	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle le modèle diffusion intra – particulaire.	57
Figure IV.25	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute selon le modèle de Langmuir.	59
Figure IV.26	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif selon le modèle de Langmuir.	60
Figure IV.27	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute selon le modèle de Freundlich.	61
Figure IV.28	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif selon le modèle de Freundlich.	61

Liste des tableaux

N°	Titre des tableaux	Pages
Chapitre I : Généralités sur les colorants		
Tableau I.1	Les Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	3
Tableau I.2	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.	12
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption		
Tableau II.1	Critères distincts entre adsorption physique et chimique.	16
Chapitre III : Le charbon actif		
Tableau III.1	Classification de porosité.	32
Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur l'écorce d'orange et charbon actif		
Tableau VI.1	Caractéristiques physiques et chimiques de Méthyl orange.	43
Tableau VI.2	Etalonnage pour la détermination de concentration en méthyle orange.	47
Tableau VI.3	Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthylorange.	57
Tableau VI.20	Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.	62

Sommaire

N°	Le titre	Page
	Remerciement	I
	Dédicaces	II
	Résumé	III
	Liste des abréviations et symboles	IV
	Liste des figures	V
	Liste des tableaux	VI
	Introduction générale	1
	Chapitre I : Généralités sur les colorants	
I.1	Introduction	3
I.2	Définitions	3
I.3	Nature des colorants	4
I.3.1	Colorants naturels	4
I.3.2	Colorants synthétiques	5
I.4	Utilisations des colorants	5
I.4.1	Industrielles	5
I.4.2	Alimentaires	6
I.5	Classification des colorants	6
I.5.1	Classification chimique	6

I.5.2	Classification tinctoriale	9
I.5.2.1	Colorants solubles dans l'eau	9
I.5.2.2	Colorants insolubles dans l'eau	10
I.6	Domaines d'application des colorants	11
I.7	Impact des colorants sur l'environnement et la santé	11
I.7.1	Impact sur l'environnement	11
I.7.2	Impact sur la santé humaine	11
I.8	Procédés de traitements des colorants	12
I.8.1	Physique	12
I.8.2	Chimique	13
I.8.3	Biologique	13
I.9	Conclusion	13
Chapitre II : Généralités sur l'adsorption		
II.1	Introduction	14
II.2	Historique	14
II.3	Définition de l'adsorption	14
II.4	Types d'adsorption	15

II.4.1	Physisorption	15
II.4.2	Chimisorption	16
II.5	Description du mécanisme d'adsorption	17
II.6	Cinétique d'adsorption	17
II.6.1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre	18
II.6.2	Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre	18
II.6.3	Modèle de la diffusion intra-particule	18
II.7	Principaux facteurs influençant l'adsorption	19
II.7.1	Facteurs caractérisant l'adsorbant	19
II.7.2	Facteurs caractérisant l'adsorbat	20
II.7.3	Les conditions opératoires	20
II.8	Isothermes d'adsorption	21
II.8.1	Modélisation des isothermes d'adsorption	21
II.8.1.1	Modèle de Langmuir	21
II.8.1.2	Modèle de Freundlich	22
I.8.1.3	Isotherme de Temkin	23
II.8.1.4	Isotherme BET	24

II.8.2	Classification des isothermes d'adsorption	24
II.9	Domaine d'application de l'adsorption	27
II.10	Les avantages et les inconvénients de l'adsorption	27
II.11	Conclusion	28
Chapitre III : Généralités sur charbon actif		
III.1	Introduction	29
III.2.	Définition	29
III.3	Origine	29
III.4	Procédés de fabrication du charbon actif	29
III.4.1	Procédés de carbonisation	30
III.4.2	Procédés d'activation	30
III.5	Formes du charbon actif	30
III.5.1	Charbon actif en poudre	31
III.5.2	Charbon actif en grain	31
III.5.3	Charbon actif extrudé	32
III.6	Propriétés	32
III.7	Utilisations du charbon actif	34
III.8	Le charbon actif comme adsorbant	34
III.9	Conclusion	35
Chapitre IV : Adsorption de méthyle orange sur l'écorce d'orange et charbon actif		
IV.1	Introduction	36
IV.2	Matériels et produits	36
IV.2.1	Produits utilisés	36
IV.2.2	Verreries et instruments	36

IV.2.3	Matériels utilisés	37
IV.2.3.1	Techniques d'analyse d'orange méthyle dans une solution aqueuse	37
IV.3	Origine des matériaux	40
IV.3.1	Origine des écorces d'orange	40
IV.3.2	Structure morphologique de l'orange	41
IV.4	Le méthyle orange (MO)	41
IV.4.1	Structure du méthyl orange	42
IV.4.2	Caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange	43
IV.4.3	Toxicité de méthyl orange	44
IV.5	Méthodologie expérimentale	44
IV.5.1	Préparation de la solution de méthyl orange	44
IV.6	Préparation de l'adsorbant	44
IV.6.1	Adsorbant brute	44
IV.6.2	Préparation de charbon actif	46

IV.7	IV.7. Influences des paramètres opératoires	47
IV.7.1	Courbe d'étalonnage	47
IV.7.2.	L'influence du temps sur l'adsorption	48
IV.7.3	L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption	50
IV.7.4	L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption	51
IV.8	Modélisation de la cinétique d'adsorption	52
IV.8.1	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	53
IV.8.2	Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre	54
IV.8.3	Diffusion intra-particulaire	56
IV.9	Modélisation des isothermes d'adsorption	58
IV.9.1	Modèle de Langmuir	58
IV.4.2	Modèle de Freundlich	60
	Conclusion générale	63
	Références bibliographiques	

Introduction Générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes ; pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau [1].

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat des rejets des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant, cela provoque une dégradation de l'écosystème et le problème est plus grave dans le cas des effluents industriels [2].

Les colorants utilisés par les industries peuvent constituer une menace sérieuse pour l'environnement car leur présence dans l'eau, même à des quantités très faibles, est indésirable ; par conséquent, leur présence dans les systèmes aquatiques réduit la pénétration de la lumière et retarde ainsi l'activité photosynthétique [1].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [3].

Malheureusement, elles sont d'un coût élevé ce qui a encouragé la recherche d'autres méthodes concurrentes et beaucoup moins chères. Dans ce contexte, la technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels, charbon actif...etc.) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [4].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins coûteux s'avère donc intéressante [5].

L'objet de ce travail est la préparation d'un charbon actif à partir de ces déchets organiques (écorces d'orange) qui est préparé par carbonisation pour éliminer le méthyle orange.

Ce travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre comprend une généralité sur les colorants (définition, classification, procédé de traitements...etc.). Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène. Le

troisième chapitre est une étude bibliographique sur le charbon actif et leur origine et les domaines de l'utilisation. Le quatrième chapitre qui constitue la partie expérimentale, nous présentons le mode de préparation du charbon actif avec résultats des cinétiques et les isothermes d'absorption. L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption ont été également étudiés tels que: la masse de l'adsorbant, le temps de contact, et la concentration initiale de méthyle orange avec une discussion des résultats obtenus. Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats trouvés.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1. Introduction

Les colorants jouent un rôle important dans la synthèse des composés organiques. Ils sont largement utilisés dans l'industrie : textiles, encres, plastiques, cosmétiques, tannerie et sont donc des polluants industriels courants. En raison de leur toxicité, leur rejet dans les systèmes aquatiques peut causer des dommages environnementaux et nécessiter leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est telle que leur couleur affecte grandement l'efficacité des traitements appliqués en routine [6].

I.2. Définitions

Les colorants sont des composés colorés naturels (d'origine animale, végétale) ou synthétiques (chimiques ou biochimiques), généralement organiques [7].

Les colorants sont une série de chromophores, d'auxochromes et de structures aromatiques conjuguées telles que les cycles benzéniques, les anthracènes et les pérylènes [8]. Ces colorants sont présentés dans le tableau (I.1).

- **Chromophores** Ce sont des groupes chimiques covalents insaturés qui produisent une absorption dans le visible.
- **Auxochromes** Ce sont des groupements saturés qui, en se liant au chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{\max} et l'intensité du maximum d'absorption.

Tableau I.1 : Les principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [9].

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

I.3. Nature des colorants

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

I.3.1. colorants naturels

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits de plantes, d'arbres ou de lichens, ou d'origine animale, extraits d'insectes comme le kermès ou la cochenille, ou de mollusques comme la pourpre, voire microbienne. Il est extrait de [10, 11] :

- Le bleu vient de la légumineuse indigo ;



Figure I.1 : L'indigo.

- Le rouge est obtenu à partir de racine de garance ;



Figure I.2 : Les racines de garance.

- Le jaune d'œuf est obtenu à partir du safran.



Figure I.3 : Le safran.

I.3.2. Colorants synthétiques

Les matières premières pour les colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène obtenu par distillation du charbon. Pour cette raison, les colorants synthétiques sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matériaux dans le cas brut, les intermédiaires sont produits par une série de processus chimiques. Ce procédé correspond généralement au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène d'un matériau de départ par un élément ou radical spécifique [12].

I.4. Utilisations des colorants

Les colorants sont destinés à améliorer l'apparence des produits sur le marché. Les colorants ont de multiples usages.

I.4.1. Industrielles

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [13] :

- Industries du textile, de la fourrure et du cuir (textiles d'habillement, décoration architecturale, transports, textiles médicaux, etc.) ;

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Industrie du bâtiment: peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, etc ;
- Dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...).

I.4.2. Alimentaires

L'utilisation des colorants dans l'industrie alimentaire est très diversifiée. Ils permettent de rehausser la couleur du produit, mais leur utilisation est encadrée par des lois strictes et rigoureuses. L'industrie alimentaire mondiale est particulièrement active dans les confitures, les confiseries et les boissons, mais aussi les fruits et légumes, les corps gras (huiles, beurre, fromage) et sucre. Il est également utilisé dans la fabrication de peintures et vernis et comme additif alimentaire (l'aspect alimentaire a un impact psychologique sur le goût perçu des aliments) [14].

I.5. Classification des colorants

La principale classification la plus courante dans l'industrie est basée sur la structure chimique et le processus des colorants synthétiques. Pour une application sur divers supports (textiles, papier, cuir, plastiques, ...etc.).

I.5.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

a) les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, c'est le deuxième colorant le plus important après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène (Figure. I.4), est que le chromophore est un cycle quinone auquel un groupe hydroxyle ou amino peut être attaché [15].

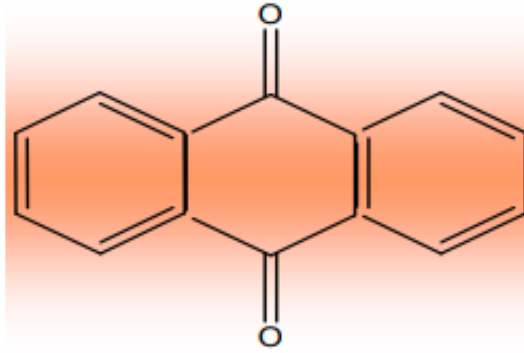


Figure I.4 : Squelette anthraquinonique.

b) colorants azoïques

Les colorants azotés, les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant des groupes azotés (Figure I.5) et se sont avérés stables en tant que colorants textiles [16]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, les acides, les bases et l'oxygène sont très utilisés dans l'industrie textile [17]. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes.

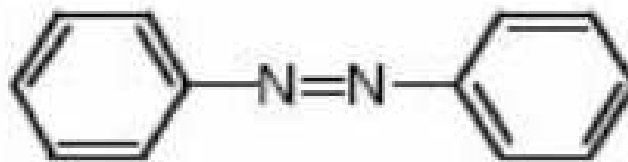


Figure I.5 : Structure de colorant azoïque.

c) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup plus restreinte que les composés azoïques et anthraquinoniques, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [18, 19].

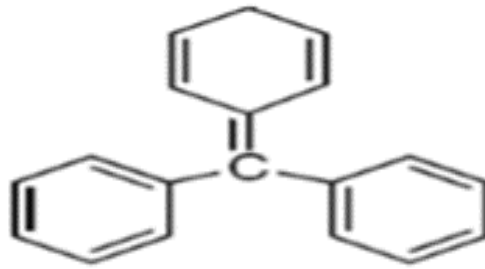


Figure I.6: Structure de colorant triphénylméthane.

d) colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les congénères sélénium, soufre et oxygène du bleu indigo provoquent des effets hypsochromes importants dans des couleurs allant de l'orange au turquoise (Figure. I.7) [12].

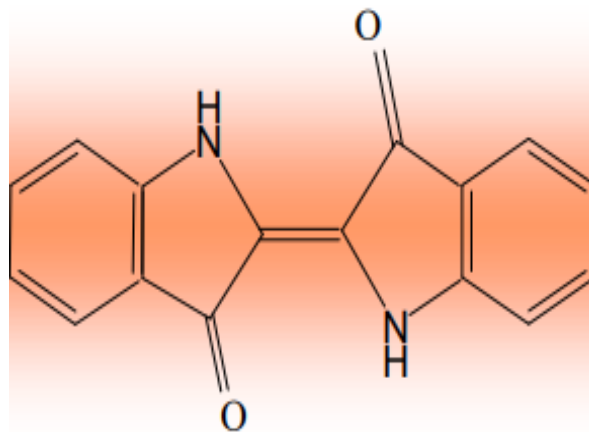


Figure I.7 : Structure de colorant indigoïde.

e) colorants nitrés et nitrosés

Ils sont en nombre très limité et forment une classe de colorants relativement ancienne. Combiné à la simplicité de la structure moléculaire qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en ortho du groupe donneur d'électrons (Figure I.8), il est très abordable et est encore utilisé aujourd'hui (groupe hydroxyle ou amino) [12, 20].

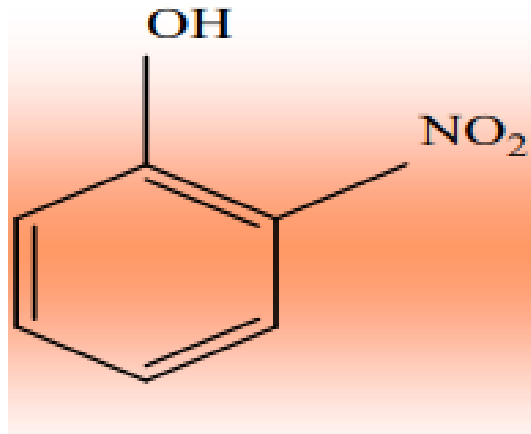


Figure I.8: Structure de colorant nitré et nitrosé.

I.5.2. Classification tinctoriale

I.5.2.1. Colorants solubles dans l'eau

a) colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau en raison de leurs groupements sulfonate ou carboxylate (Figure.I.9) et peuvent teindre les fibres animales (laine et soie) et certaines fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) avec une légère acidité. L'affinité colorant-fibre est le résultat d'une liaison ionique entre la fraction acide sulfonique du colorant et les groupes amino de la fibre textile [21, 12].

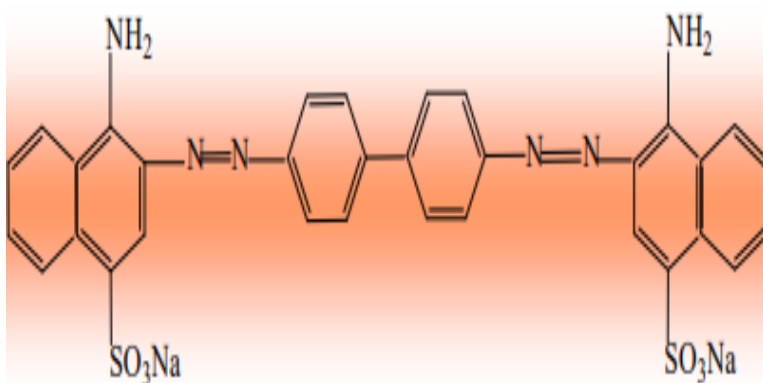


Figure I.9 : Squelette de Rouge Congo.

b) colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques et ont une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les dérivés azoïques, di- et triphénylméthanés (Figure I.10). Cependant, ces colorants sont appelés colorants cationiques. Ont des structures différentes [16, 12].

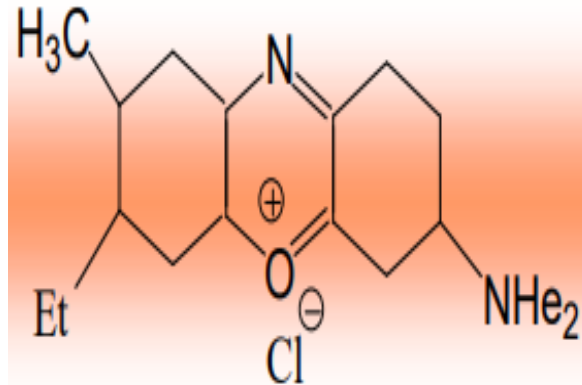


Figure I.10 : Squelette de bleu Capri.

c) colorants complexes métalliques

Colorants à complexes métalliques appartenant à la classe des azoacides et des anthraquinones. Ce sont le chrome, le cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium ces sels sont appelés décapants.

d) colorants réactifs

Les colorants réactifs sont les colorants les plus récents. Leur nom vient de la façon dont ils adhèrent aux fibres. La molécule contient des groupes des chromophores de type triazine ou vinylsulfone et les fonctions chimiques réactives qui assurent la formation de liaisons covalentes avec les fibres sont de plus en plus utilisés pour la teinture du coton, éventuellement de la laine et des polyamides [20-22].

I.5.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont appelés colorants plastiques solubles. Ces colorants sont nés après des difficultés rencontrées pour teindre l'acétate de cellulose. Il y a aussi plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, tels que les colorants de cuve, les colorants au soufre, les colorants d'oxydation [18, 23].

I.6. Domaines d'application des colorants

Pour se convaincre de l'importance des substances colorantes, il suffit d'examiner le produit fini de toutes les opérations de coloration [24]. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60% ;
- Papiers : 10% ;
- Matières plastiques et élastomères : 10% ;
- Cuirs et fourrures : 3% ;

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

I.7. Impact des colorants sur l'environnement et la santé

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement ou bien sur l'être humain.

I.7.1. Impact sur l'environnement

- **Eutrophisation** : Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel sous l'influence de micro-organismes. Lorsqu'ils sont introduits en grande quantité, ces ions minéraux peuvent devenir toxiques pour les poissons et altérer la production d'eau potable, entraînant une privation d'oxygène en inhibant la photosynthèse dans l'eau.
- **Couleur, turbidité et odeur** : L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau peut causer un mauvais goût, une croissance bactérienne et des odeurs. Coloration nocive et anormale. Wilmot et al, évalué la coloration de 5×10^{-6} g L⁻¹ comme étant perceptible à l'œil humain. Regarder ailleurs les colorants inesthétiques à la capacité de bloquer la transmission de la lumière dans l'eau, inhibant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [25].

I.7.2. Impact sur la santé humaine

Les colorants sont dangereux pour la santé humaine, ils peuvent être [26]:

- Mutagènes ;
- Génotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;

- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérogènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.8. Procédés de traitements des colorants

Les colorants sont rejetés dans l'environnement en plus ou moins grande quantité. Ceci est principalement dû au degré de fixation des colorants sur les fibres de cellulose.

Le tableau I.2 résume l'évaluation de la fixation de divers colorants sur des fibres textiles.

Tableau I.2. Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [27].

Classe de colorant	Fixation %	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Le traitement des déchets textiles, du fait de leur composition hétérogène, conduit toujours à la conception de chaînes de traitement assurant l'élimination des différents contaminants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer les impuretés insolubles par un prétraitement (tamisage, sablage, déshuilage, ...etc.). Traitement physique ou physico-chimique de séparation solide-liquide. De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés être divisées en trois types [28]:

I.8.1. Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;

- Adsorption sur charbon actif ;
- Osmose inverse, filtration ;
- Incinération.

I.8.2. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂ SO₄) ;
- Méthode compleximétrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

I.8.3. Biologique

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons donné quelques généralités sur les colorants, classifications des colorants et les méthodes de traitement des eaux contiennent les colorants de textile.

Dans notre travail nous intéressons au procédé d'adsorption. L'adsorption est le processus d'élimination des contaminants organiques ou inorganiques présents dans les eaux usées liquides et gazeuses. Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour expliquer les mécanismes de ces phénomènes. Les contaminants migrent de la phase liquide vers la surface solide [29].

Chapitre II
Généralités sur
L'adsorption

II.1. Introduction

La procédé d'adsorption est utilisé souvent une technique de choix, et complémentaire à la filière de base, parce que l'adsorption s'avère efficace dans la rétention, et l'élimination des composés organiques et minéraux solubles dans l'eau sans être modifié [30].

Ce chapitre décrit le processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée qui est l'adsorption. On va aborder l'aspect historique de sa découverte, ces nombreux types, méthodes généralement utilisées et leurs divisions. Les modèles cinétiques et isothermes seront également discuter dans ce chapitre.

II.2. Historique

Un phénomène d'adsorption a été observé pour la première fois dans les liquides par Lowitz en 1785. La première utilisation industrielle a été faite quelques années plus tard dans les raffineries de canne à sucre pour décolorer le sirop. En 1860, le charbon de bois était utilisé pour éliminer les goûts et les odeurs de l'eau. Ainsi, grâce aux connaissances scientifiques, la technologie d'adsorption a été développée au début du XXe siècle. Pendant la première guerre mondiale, la capacité purificatrice du charbon actif a été démontrée dans plusieurs applications [31].

II.3. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscible : (liquide / solide) ou (gaz / sol). On parlera donc de couples (adsorbât / adsorbant) [32].

L'adsorption est un phénomène de surface de fixation d'atomes ou de molécules sur la surface solide du substrat par divers procédés. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolithes et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants grâce à leur très grande surface spécifique. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, les molécules ou atomes adsorbés sont détachés du substrat [33].

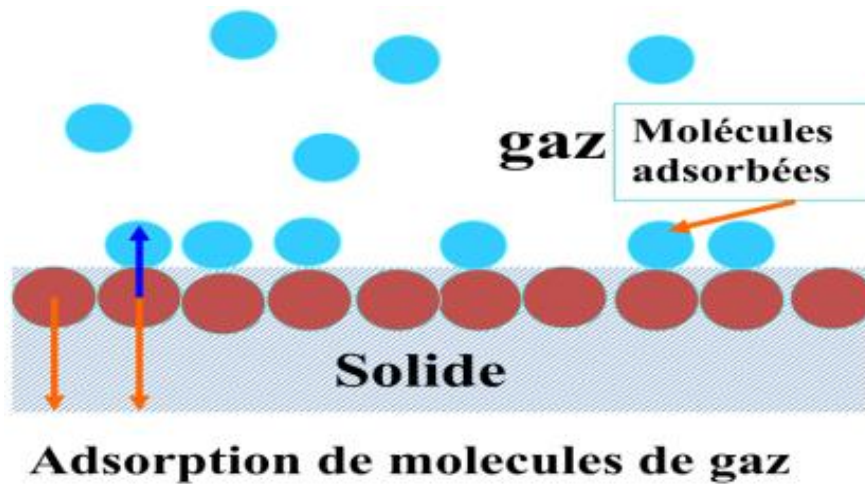


Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [34].

II.4. Types d'adsorption

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique :

II.4.1. Physisorption

Il s'agit de la physisorption qui se produit lorsque la force qui maintient l'adsorbat sur la couche superficielle de l'adsorbant est du même ordre de grandeur que la force de Van der Waals. Les caractéristiques de ce type d'adsorption sont [35]:

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide [36] ;
- Chaleur d'adsorption essentiellement de la même grandeur que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé ;
- Réversibilité relativement facile et manque de spécificité [37] ;
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption sont souvent autour de 10 kJ/mol [38].

Ce phénomène consiste essentiellement dans le fait que la condensation des molécules à la surface des solides est facilitée par une diminution de la température [39].

II.4.2. Chimisorption

C'est une sorte d'adsorption chimique, qui se compose d'une force de liaison chimique (nettement supérieure à la force de van der Waals) et d'une mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc rupture et création de liaisons chimiques en surface entre les sites actifs du réactif et l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par [35] :

- La quantité de matière adsorbée augmente avec la température ;
- La chaleur dégagée lors de l'adsorption est comparable à la chaleur de réaction (40-100 kJ/mol) et environ 10 fois supérieure à celle de la physisorption ;
- Irréversibilité;
- Spécificité exceptionnelle dans le sens où un adsorbant particulier est certain adsorbant [37] ;
- L'enthalpie de la chimisorption est supérieure à celle de la physisorption, typiquement autour de 200 kJ/mol [38].

Le tableau II.1 regroupe quelques critères de différenciation entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau II.1 : Critères distincts entre adsorption physique et chimique [40].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque Kcal/mol	Quelques dizaine de Kcal/mol
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbant	Plus élevé que la température d'ébullition de l'adsorbant
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature de couche	Formation de la multicouches	Formation de la monocouche

II.5. Description du mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption peut être divisé en plusieurs étapes pour le processus de diffusion en particulier, on distingue quatre étapes [41]:

- Transfert de substance de la solution vers la couche limite autour de la particule ;
- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbant (diffusion externe) ;
- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intra particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores) ;
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

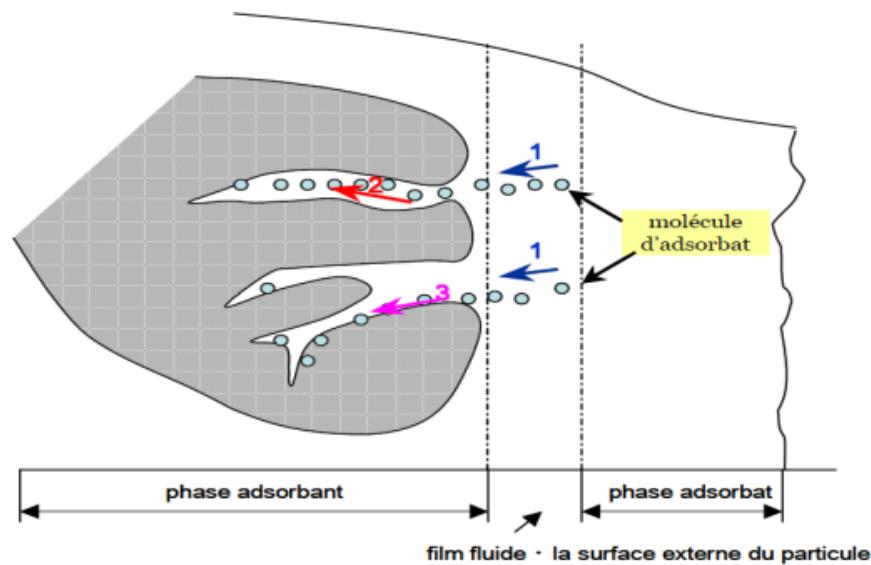


Figure II.2 : Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide : 1-diffusion externe; 2-diffusion interne (dans les pores); 3-migration en surface [42].

II.6. Cinétique d'adsorption

En général, le processus dynamique d'adsorption en phase gazeuse et liquide peut être divisé en trois phases [43]:

- Transfert de masse externe, une étape impliquant le transfert des adsorbats de la phase gazeuse à la surface des particules d'adsorbant ;
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbant dans le système poreux de l'adsorbant ;
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en

faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

Pour connaître le mécanisme de l'adsorption nous avons adopté trois modèles de cinétique:

II.6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.1})$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t, on obtient :

$$\text{Log} (q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (\text{II.2})$$

Avec

K_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).

t : Temps de contact (min).

q_e : Capacité d'adsorption (mg /g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

q_t : Quantité adsorbée (mg /g) par unité de masse du adsorbant à l'instant t.

II.6.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre peut être exprimé par l'équation suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.4})$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg /g).

q_t : Quantité de colorant adsorbée par le matériau à l'instant t (mg /g).

II.6.3. Modèle de la diffusion intra-particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

Où :

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

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

II.7. Principaux facteurs influençant l'adsorption

Lorsqu'un solide entre en contact avec une solution, chacun des composants de celle-ci, à savoir le solvant et le soluté, présente une tendance à s'adsorber sur la surface solide. Il existe donc une compétition de surface entre deux adsorptions concurrentes. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est bien supérieure à plus important que le solvant. La capacité d'adsorption dépend donc de nombreux facteurs [44].

II.7.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

- **La surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme sa surface par unité de masse [45]. Exprimée en (m^2/g), le plus souvent, la capacité d'adsorption de l'adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est grande, plus le poids moléculaire adsorbé est important [46].

- **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption des espèces augmente avec la diminution de la taille des particules et de la taille des pores de l'adsorbant. Mais si la taille des pores est inférieure au diamètre moléculaire, l'adsorption de ce composé sera négative même si la surface adsorbante a une forte affinité pour le composé. La distribution de la taille des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [47].

- **La porosité**

La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. Il reflète la structure interne des adsorbants microporeux [48].

- **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires et les solides non polaires adsorbent préférentiellement les corps non polaires. L'affinité pour le substrat augmente avec le poids moléculaire de l'adsorbant [49].

II.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur la surface d'un adsorbant.

- **La solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. Plus la solubilité est grande plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [50].

- **La taille des particules**

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules, ce qui entraîne une faible adsorption [50].

- **La concentration**

Pour de faibles concentrations de produit dissout, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative. L'augmentation de la concentration initiale du polluant, entraîne l'augmentation de sa quantité adsorbée [51].

II.7.3. Les conditions opératoires

- **pH** : Le pH du milieu est l'un des paramètres clés contrôlant le processus d'adsorption car il affecte non seulement le mécanisme d'adsorption mais également la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat. Comme il joue un rôle important dans le transport des ions métalliques, les modifications du pH du milieu entraînent des modifications importantes du processus d'adsorption [52].
- **Température** : L'expérience a montré que l'adsorption endothermique ne se produit pas dans la plupart des cas. Cela signifie que le mécanisme réside dans la majorité des processus exothermiques [53].
- **La durée du contact** : La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, la longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la

surface de l'adsorbant, les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [54].

- **Vitesse d'agitation :** Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse [55].

II.8. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes d'isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [56].

II.8.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

II.8.1.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [57]:

- La molécule adsorbée est fixée sur un seul site bien défini de l'adsorbant. On parle alors d'une adsorption localisée ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité. Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono-moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant (Figure II.3) ;

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées ;
- La réaction est réversible, c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

Langmuir propose le modèle suivant [58]:

$$q_e = q_m \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{II.6})$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir selon Scatchard [57] donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m \cdot b} \quad (\text{II.7})$$

Où :

b : La constante de Langmuir.

q_m: La capacité maximale d'adsorption.

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m \cdot b}$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir q_m et K_L ; et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 K_L} \quad (\text{II.8})$$

Où

R_L : Facteur de séparation (adimensionnel).

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

Selon les valeurs de obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$



Figure II.3 : Modèle d'adsorption en monocouche selon Langmuir [59].

II.8.1.2. Modèle de Freundlich

Freundlich a proposé une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois

l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [60]. Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.9})$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } c_e \quad (\text{II.10})$$

En traçant $\text{Ln } q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K$

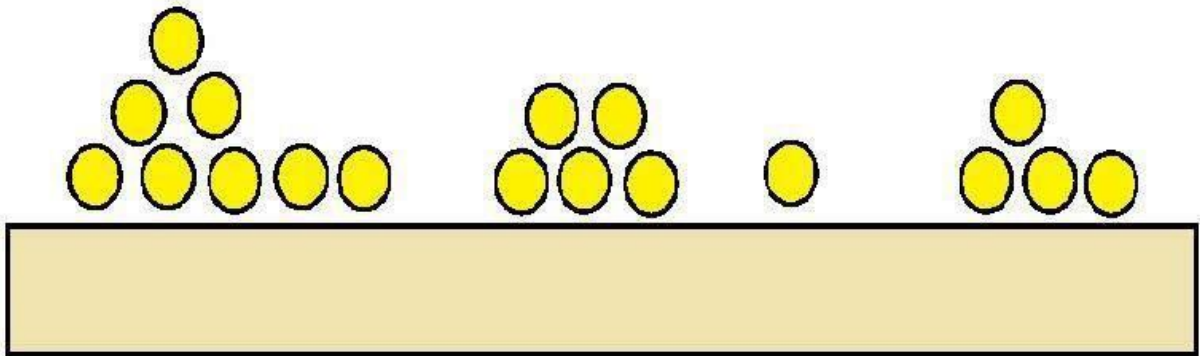


Figure II.4: Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [59].

I.8.1.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev ont considéré l'influence des interactions adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption et ont proposé qu'en raison de ces interactions, la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de surface d'adsorbant selon la formule [61] :

$$q_e = B \text{Ln } (A c_e) \quad (\text{II.11})$$

linéarise sous la forme :

$$q_e = B \text{Ln } A + B \text{Ln } c_e \quad (\text{II.12})$$

Où :

$$B=RT/bT \quad (II.13)$$

B : Constante de Temkin liée a la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

A : Constante de l'isotherme de Temkin (L/g) ;

R : Constante des gaz parfaits (J/mol K) ;

T : Température (K) ;

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

bT : Fonction de la chaleur d'adsorption.

II.8.1.4. Isotherme BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle permet la formation de couches adsorbées, la répartition uniforme des sites à la surface de l'adsorbant, et l'existence d'énergies d'adsorption qui retiennent la première couche de molécules adsorbées et de deuxièmes énergies qui retiennent la couche suivante. Le modèle prend également en compte les phénomènes de saturation et inclut la solubilité des solides dans les solvants sous forme de concentrations de saturation C_s.

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante [62]:

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1-\frac{C}{C_0}\right)\left[1+(K_B-1)\frac{C}{C_0}\right]} \quad (II.14)$$

Où :

C : Concentration au temps t (mg/L).

C₀ : Concentration initiale (mg/L).

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

q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

K_B : Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (II.14) en C/q_e(C₀-C) en fonction de C/C₀ permettent de déterminer le K_B et q_m.

$$\frac{C}{q_e(C_0-C)} = \frac{1}{q_m k_B} + \frac{k_B-1}{q_m k_B} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (II.15)$$

II.8.2. Classification des isothermes d'adsorption

D'autres types d'isotherme d'adsorption sont aussi utilisés pour décrire le processus d'adsorption notamment dans les cas complexes : formation de multicouches, influence de la porosité et du solvant ... [63].

- **type I** : La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(P/P_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

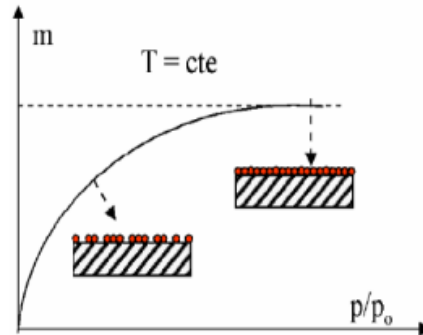


Figure II.5: Isotherme I.

- **Type II** : C'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$ c'est le type le plus fréquent et selon (B.E.T.), la partie I de la courbe correspond à une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur.

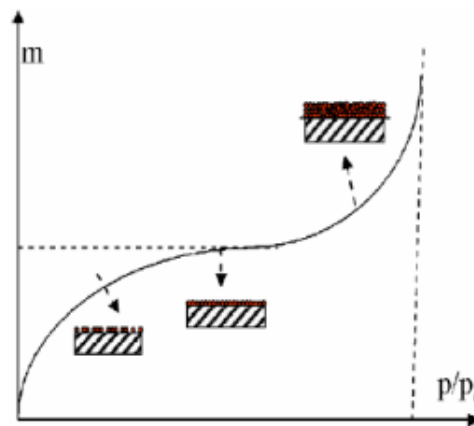


Figure II.6: Isotherme II.

- **Type III** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité Q croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur

d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

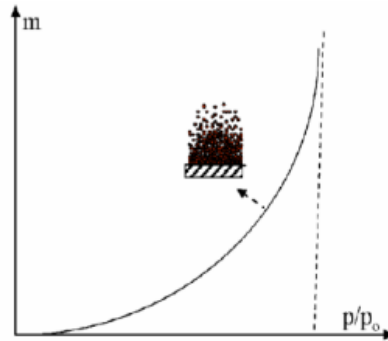


Figure II.7: Isotherme III.

- **Type IV :** Les isothermes de ce type sont semblables à celles de type II mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités.

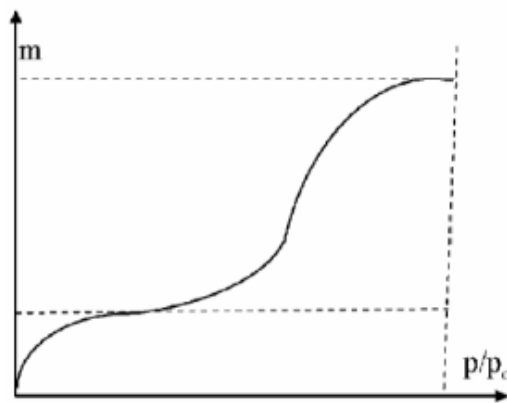


Figure II.8: Isotherme VI.

- **Type V :** les isothermes de ce type ressemblent à celles du type III pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour de valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type IV. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

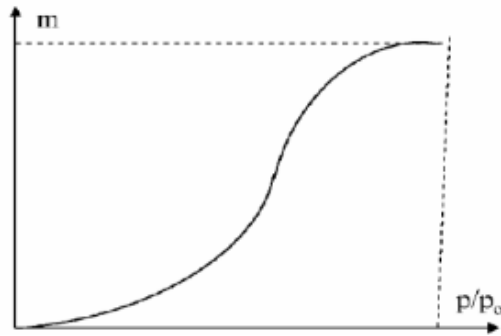


Figure II.9: Isotherme V.

II.9. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [64] :

- Séchage ;
- Traitement des huiles ;
- Traitement des gaz ;
- Industrie textile ;
- Décoloration et traitement des eaux.

II.10. Les avantages et les inconvénients de l'adsorption

II.10.1. Les avantages [65]

- Bonnes attentes quant à l'efficacité de plusieurs substances ;
- Complémentaire au traitement préalable traditionnel ;
- Les tests de laboratoire sont bien reproductibles à l'échelle industrielle ;
- Il existe de nombreux types de charbon « technique » sur le marché ;
- Possibilité de régénérer plusieurs fois le même lot de charbon ;
- Souplesse de fonctionnement.

II.10.2. Les inconvénients [65]

- Gestion des eaux de lavages (si régénération à l'eau) ;
- Nécessité d'essais préalable en laboratoire (capacités d'adsorption, risques de relargage, CA le mieux adapté, estimation des coûts de fonctionnement) ;
- Le coût du charbon augmente avec sa "technicité" ;

- Non adapté au traitement des effluents chargés (saturation) ;
- Suivi analytique régulier pour anticiper les régénérations ;
- Procédé non sélectif - risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en cas de fortes teneurs en polluants.

II.11. Conclusion

D'après toute cette revue et sur les aspects théoriques rapportés dans ce chapitre, il peut être conclu que l'adsorption solide- liquide reste l'une des principales techniques de dépollution des eaux contaminées par certains polluants solubles.

Chapitre III

Généralités sur les

Charbon actif

III.1. Introduction

Le charbon actif est connu pour le traitement de l'eau depuis 2000 ans. Il était commercialisé principalement pour décolorer le sucre au début du XXe siècle. Dans les années 1930, il était utilisé dans le traitement de l'eau pour éliminer les odeurs et les goûts. Avec ça a cette époque, seul le charbon actif en poudre était disponible. Le charbon actif en grains est né pendant la première guerre mondiale. Il a été utilisé dans les masques à gaz après quoi l'utilisation du charbon actif s'est généralisée [66]. Actuellement principalement utilisé [67]:

- Traitement de l'eau ;
- Purification de l'air ;
- Pharmacie ;
- Exploitation minière.

III.2. Définition

Le charbon actif est principalement composé de carbone, d'hydrogène, oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote sous la forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. La fédération européenne de l'industrie chimique les définit comme : ces matériaux issus de procédés industriels peuvent adsorber différents types substances qui adhèrent aux surfaces internes, donc appelées adsorbants » [68].

III.3. Origine

Dérivé organique ou minéral, fabriqué à partir de diverses matières animales et végétales (coques de noix de coco, tourbe, charbon de bois, écorces d'orangeetc.). Le charbon actif issu de ces derniers produits est le plus couramment utilisé pour le traitement des eaux naturelles ou résiduelles. Pour certaines recherches, des produits de carbonisation comme le sucre peuvent être utilisés pour obtenir du charbon actif chimiquement pur [69].

III.4. Procédés de fabrication du charbon actif

Il y a généralement deux étapes dans la production de charbon actif. Matière première et activation du charbon ainsi obtenu. Propriétés du produit final dépend de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mis en œuvre dans ces processus. Par conséquent, la vitesse de chauffage lors de la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les principaux facteurs qui modifient la gamme. Le volume et la taille des pores sont également propres au charbon actif [70].

III.4.1. Procédés de carbonisation

La carbonatation (ou pyrolyse) est le processus d'exposition d'un échantillon à des températures élevées (400-800 °C) sous une atmosphère inerte. Cette étape élimine une partie des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme gazeuse, formant un produit carboné solide à structure poreuse [71].

III.4.2. Procédés d'activation

L'activation est un processus impliquant un agent oxydant. L'étape d'activation a pour but de développer et de réguler la structure poreuse en carbone. Elle La surface spécifique est fortement augmentée et la structure de la matrice est réarrangée [72].

- **Activation physique**

Une activation physique typique implique une carbonisation à (400-600°C) pour l'éliminer la plupart des composants volatils sont éliminés, suivis d'une gazéification partielle à (800–1000 °C) en présence d'oxydants gazeux [72]. Gaz principal utilisé (dioxyde carbone, vapeur ou un mélange des deux). Utilisation du dioxyde de carbone comme les agents oxydants favorisent la formation de micropores et la vapeur d'eau la favorise. Plus grande porosité.

- **Activation chimique**

Dans ce cas, la carbonisation et l'activation se produisent à basse température par décomposition thermique de matières premières imprégnées d'activateurs tels que l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique. Ces activateurs agissent simultanément comme agents déshydratants et oxydants (Bansal et al., 1988). Le réarrangement structural développe des micropores et des mésopores tout en préservant partiellement la porosité initiale du précurseur. Les propriétés atmosphériques les gaz (vapeur, CO₂, CO, gaz inertes) jouent également un rôle important mécanisme d'activation [71].

III.5. Formes du charbon actif

Le charbon actif est principalement disponible sous trois formes différentes : en poudre, en grain ou en extrudé [67].

III.5.1. Charbon actif en poudre (CAP)

La taille des particules de charbon actif en poudre est inférieure à 100 microns avec un diamètre moyen de 15-25 μm . Ils ont de grandes surfaces externes et de faibles profondeurs de diffusion, conduisant à une cinétique d'adsorption très rapide [73].



Figure III.1 : Charbon actif en poudre [73].

III.5.2. Charbon actif en grain (CAG)

Le carbone granulaire est caractérisé par des tailles de particules supérieures à 1 mm, de petites tailles de pores, de grandes surfaces internes et des surfaces externes relativement petites. De ce fait, les phénomènes de diffusion au sein des pores ont une grande importance dans le processus d'adsorption [73].



Figure III.2 : Charbon actif en grain [73].

III.5.3. Charbon actif extrudé

Il existe un troisième type de CA appelé charbon actif extrudé. Il est cylindrique avec un diamètre de 0,8 mm à 5 mm. En raison de sa faible perte de charge, de sa résistance mécanique élevée et de sa faible teneur en poussière, il est principalement utilisé pour les applications en phase gazeuse [74].



Figure III.3 : Charbon actif en extrudé [74].

III.6. Propriétés

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif et de déterminer ses conditions d'utilisation. Ils sont détaillés ci-dessous [75] :

III.6.1. La porosité

Elle représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique dans le tableau III.1 et la figure III.4.

Tableau III.1 : Classification de porosité [76].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

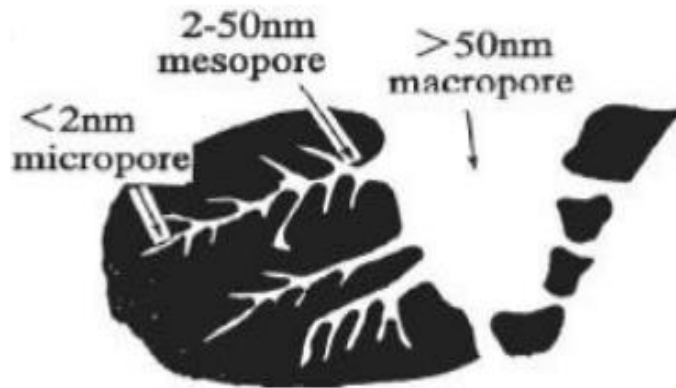


Figure III.4 : Structure des pores du charbon actif [75].

Le volume poreux total des charbons actifs est de $0,5$ à $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (50 à 70% en volume) [75].

III.6.2. La surface spécifique (aire massique)

Elle correspond à la surface des pores, du fait du grand volume de porosité, la surface formée est très importante, comprise entre 500 et $1500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ce sont essentiellement des micropores et mésopores qui forment la surface. La capacité d'adsorption est proportionnelle à la surface [77].

III.6.3. La taille des grains

Elle conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit [68].

III.6.4. La dureté

Elle représente la résistance au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage [78].

III.6.5. La densité

Le charbon actif devient plus clair au fur et à mesure qu'il est activé. La densité indique l'activité du charbon actif. Il détermine l'efficacité des traitements et est également un déterminant de leur prix.

La densité de charbon actif utilisé dans le traitement de l'eau est typiquement $0,20$ à $0,55 \text{ g/cm}^3$. L'expérience a montré que les lits de charbon actif sont plus efficaces avec des densités supérieures à $0,35 \text{ g/cm}^3$ [78].

III.6.6. Indice d'iode

La performance du charbon actif est évaluée par la quantité d'adsorption d'iode et utilisée comme matériau de référence. L'exposant est proportionnel au nombre de micropores. Plus la valeur est grande, plus l'activité est élevée et meilleure est la capacité d'adsorption [79].

III.6.7. La teneur en cendres

Elle est importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. La teneur en cendres du charbon actif appliqué au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure, et en aucun cas, dépasser 10% [79].

III.7. Utilisations du charbon actif

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

- Traitement des eaux potables et résiduaires ;
- Purification de produits industriels ;
- Le charbon actif élimine la couleur et les impuretés du produit brut. Par exemple, il est utilisé pour colorer le sucre de canne à sucre et de betterave ;
- Le charbon actif est également utilisé dans les climatiseurs, ainsi que pour éliminer les odeurs d'égouts et les vapeurs chimiques ;
- Les filtres à charbon actif que l'on trouve sur certaines voitures piègent les vapeurs d'hydrocarbures imbrûlés qui s'échappent d'un véhicule à l'arrêt.

Ces dernières années, l'utilisation du charbon actif s'est étendue pour inclure le traitement des eaux usées. Raison de ses propriétés d'adsorbants ainsi que son rôle dans l'épuration des bactéries fixées [80].

III.8. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface.

Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm

pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes: la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique.

III.9. Conclusion

Le charbon actif est un matériau très utile et polyvalent qui est utilisé dans de nombreuses applications industrielles, médicales et de consommation. En raison de sa grande surface spécifique et de ses propriétés adsorbantes, il est capable d'éliminer efficacement les impuretés, les toxines et les substances odorantes de l'eau, de l'air et d'autres solutions.

Chapitre IV

Adsorption de méthyl orange sur d'orange et charbon actif

IV.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres tels que le temps d'équilibre, la concentration initiale du colorant et la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de méthyle orange sur l'écorces d'orange et le charbon actif préparé à base de l'écorce d'orange. Nous avons étudié la modélisation de la cinétique et isothermes de l'adsorption du colorant méthyle orange sur les deux adsorbants.

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques et des isothermes de l'adsorption permet de préciser la validité et sur toutes les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de l'adsorption du colorant méthyle orange par les adsorbants biomasse brute et charbon actif.

IV.2. Matériels et produits

IV.2.1. Produits utilisés

- Méthyl orange ;
- L'eau distille ;
- Charbon actif à base d'écorces d'orange.

IV.2.2. Verreries et instruments

- Béchers (50,500 ml) ;
- Erlenmeyers ;
- Fioles jaugées (500, 1000 ml) ;
- Pipettes (graduée, jaugée) avec poire ;
- Tubes à essais avec support ;
- Entonnoir ;
- Seringue ;
- Eprouvette graduée (10,50 ml) ;
- Robot électrique ;
- Ballon à fond plat ;
- Verre de montre ;
- Pissette ;

- Spatule ;
- Papier d'aluminium ;
- Chronométré.

IV.2.3. Matériels utilisés

- Balance analytique de type (Adventurer) ;
- Spectrophotomètre UV-Visible de type (Shimadzu UV-1900 I);
- Etuve pour séchage (Memmert) ;
- Tamiseuse ;
- Agitateur magnétique (Dlab) ;
- Barreau magnétique ;
- Four de type (Naberthern,more than heat 30-3000°C);
- Un agitateur (J'ar-Test).

IV.2.3.1. Techniques d'analyse d'orange méthyle dans une solution aqueuse

L'analyse d'orange méthyle est réalisée par un spectrophotomètre UV-Visible de type (Shimadzu UV-1900 I).



Figure IV.1: Un spectrophotomètre UV-visible type Shimadzu UV-1900 I.

L'absorption UV-Visible, appelée aussi "Colorimétrie" est une technique d'analyse quantitative de molécules capable d'absorber de l'énergie dans le domaine UV-Visible, c'est à dire entre 200 et 800 nm. Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté appelé chromophore avec la lumière. Les chromophores, ce sont des groupes d'atomes liés dans une molécule qui sont responsables de pics d'absorption importants dans l'ultraviolet ou le visible [81,82].

Le schéma de la figure IV.2 représente un spectrophotomètre UV-Visible à "double faisceau". L'échantillon est placé dans une cuve transparente sur le trajet optique d'un rayonnement monochromatique. Une deuxième cuve identique contenant le solvant ou le diluant seul est placée sur le trajet optique "référence" de la même source. Un signal d'absorption relative (par rapport à la référence) appelé densité optique est mesuré [83,84]. Pour les dosages en spectroscopie UV-Visible, il est nécessaire de réaliser préalablement une expérience qui consiste à mesurer la densité optique (D.O) ou l'absorbance (A) d'une série de solutions de concentrations précises et de tracer la droite d'étalonnage : $A = f(C)$ servant à déterminer les concentrations des solutions inconnues à partir des mesures de l'absorbance (A) [81].

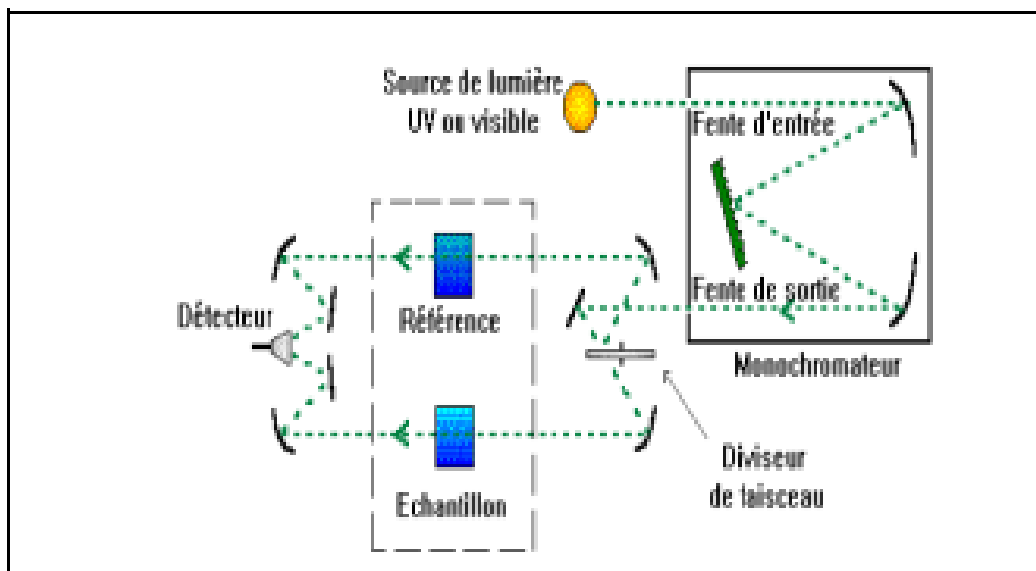


Figure IV.2 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

La loi qui permet de relier l'intensité de l'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert [85] :

$$\text{Log } I/I_0 = \epsilon L C \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

I_0 : Intensité du faisceau incident.

I : Intensité du faisceau émergent.

C : Concentration de la solution à analyser (mol/L).

ϵ : Coefficient d'absorption molaire (L/mol.cm).

L : Épaisseur de la cuve (cm).

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression $\text{Log } (I/I_0)$, l'équation comme suit :

$$A = \epsilon L C \quad (\text{IV.2})$$

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

Un spectrophotomètre est l'assemblage de trois parties différentes (figure IV. 3) : la source, le système dispersif et le détecteur. Son principe consiste en [86] :

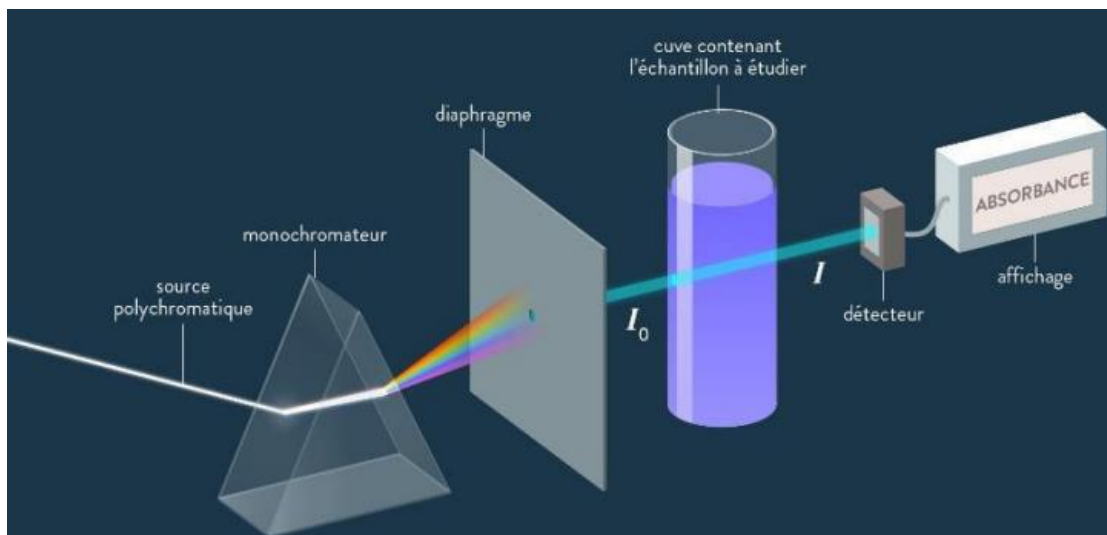


Figure IV.3 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

- **Source lumineuse** constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde inférieures à 350 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.
- **Monochromateur** l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.
- **Une cuve** qui contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées.
- **Une cellule photoélectrique** qui fournit un courant électrique proportionnel au nombre de photons qu'elle reçoit.
- **Un détecteur** ou récepteur physique pour mesurer le flux incident.
- **Un appareil de mesure** ou enregistreur qui reçoit, directement ou par l'intermédiaire d'un amplificateur, le courant est délivré par le récepteur.

La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage $A=f(C)$.

IV.3. Origine des matériaux

IV.3.1. Origine des écorces d'orange

Globalement, les oranges représentent 75% de tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un pays producteur, produisant ainsi une grande quantité d'écorces d'orange. Cela nous a encouragés à tester cette biomasse comme adsorbant pour l'élimination de divers contaminants dans cette étude. La peau d'orange est principalement composée de cellulose, d'hémicellulose, de substances pectines, de pigments de chlorophylle et d'autres composés de faible poids moléculaire tels que le limonène [87]. Dans la cellulose, les groupes fonctionnels hydroxyle et carboxyle sont considérés comme les accepteurs actifs des métaux. La modification chimique s'est révélée prometteuse pour améliorer la capacité d'échange de cations en augmentant les groupes fonctionnels [88].

Bien que les déchets d'orange aient été récemment utilisés comme adsorbant dans de nombreuses études [89-90-91], le mécanisme de liaison entre la biomasse et les métaux est mal compris. Les écorces d'orange chargées de métaux peuvent retenir les métaux lourds des eaux usées sous forme de gel adsorbant [92], et la poudre d'écorce d'orange peut décolorer les

eaux usées par adsorption [92, 93, 94]. À ce jour, un nombre limité d'études ont été menées pour expliquer l'efficacité de l'élimination des traces de contaminants organiques ou inorganiques via les pelures d'orange ou les pelures. Le charbon actif disponible dans le commerce devrait être un adsorbant préféré pour l'élimination des polluants organiques de l'eau, mais son utilisation est limitée par les coûts associés assez élevés [95].

IV.3.2. Structure morphologique de l'orange

La structure morphologique d'une orange est constituée de [96] de l'extérieur vers l'intérieur:

- **L'écorce** : Se compose de deux parties :
 1. **Épicarpe** : C'est la partie colorée appelée « flavedo », qui représente 8 à 10 % du fruit, et contient des glandes à huile essentielle, des pigments caroténoïdes, des vitamines, etc.
 2. **Le mésocarpe** : Le mésocarpe interne est appelé "l'albedo". Il représente 12 à 30 % du fruit, est de couleur blanchâtre et contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine.
- **La pulpe** : C'est la partie comestible qui constitue 50 à 80 % du fruit.

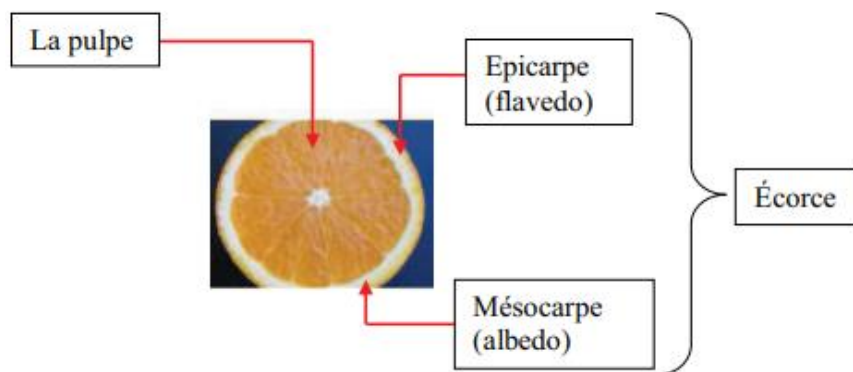


Figure IV.4 : Les principaux constituants d'orange [97].

IV.4. Le méthyle orange (MO)

Le méthyl orange, également connu sous le nom d'hélianthine, appelé MO, est un colorant azoïque (rouge orangé) utilisé dans l'industrie textile. Les solutions de méthyl orange sont décolorées par le réactif de fenton ainsi que par le peroxyde d'hydrogène. Cette résistance à l'oxydation s'explique par la présence de cycles aromatiques et de liaisons azoïques (très forte délocalisation électronique) [98].



Figure IV.5 : Flacon du méthyle orange.

IV.4.1. Structure du méthyl orange

Le méthyl orange (MO) est l'un des acides/acides aminés bien connus et est largement utilisé dans la fabrication du papier, l'impression, le textile, l'industrie pharmaceutique et dans les laboratoires. Le méthyl orange est un colorant anionique qui appartient au groupe des colorants azoïques. Le groupe des colorants azoïques a un groupe azoïque (N = N) sur MO dans la molécule et a son azote faible. La biodégradabilité est une préoccupation des sciences environnementales [99].

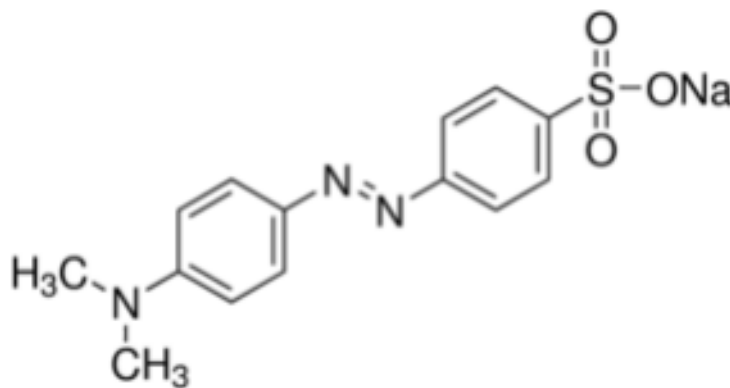


Figure IV.6 : Structure de méthyle orange [100].

- **Non IUPAC** : acide 4-{(E)-[4-(diméthylamino) phényl] diazényl} benzène sulfonique (forme acide), ou bien : 4-{(E)-[4-(diméthylamino) phényl] diazényl} benzènesulfonate de sodium (sel de sodium) [101].

IV.4.2. Caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange

Les principales caractéristiques physiques et chimiques du méthyle orange sont sur le tableau suivant :

Tableau IV.1. Caractéristiques physiques et chimiques de méthyl orange [102].

État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. Inodore
Limite de détection olfactive	Pas disponible
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327,34 (g/mol)
Densité	1,0
Point de fusion	>300°C
Point d'ébullition	Pas disponible
Pression de la vapeur	Pas disponible
Densité spécifique de la vapeur	11,3
Solubilité	5.20 g/l
Pourcentage de volatilité	0
Ph	Pas disponible
λ_{max}	465 (nm)

IV.4.3. Toxicité de méthyl orange

Un contact prolongé ou répété avec le produit peut enlever la graisse de la peau, provoquant une dermatite de contact non allergique et une absorption du produit par la peau. L'éclaboussure du produit dans les yeux peut provoquer une irritation et des dommages irréversibles [103].

IV.5. Méthodologie expérimentale

IV.5.1. Préparation de la solution de méthyl orange

La solution de colorant a été préparée en utilisant de l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption, nous avons préparé le volume de 1 litre de solution mère à une concentration de (100 mg/l). On a fait dissoudre 100 mg de MO dans 1000 ml d'eau distillée. Le mélange obtenu a été homogénéisé par agitation.



Figure IV.7 : Solution mère de méthyl orange.

IV.6. Préparation de l'adsorbant

IV.6.1. Adsorbant brute (écorces d'orange)

- **Lavage**

Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés, Le lavage est réalisé d'abord avec de l'eau de robinet (3 à 4 fois), Les échantillons sont ensuite rincés avec l'eau distillé, Pour assurer totalement le nettoyage de les écorces d'orange.



Figure IV.8 : Lavage des écorces d'orange.

- **Séchage**

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, à 70°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux.



Figure IV.9 : Séchage Écorces d'oranges à l'air libre et l'étuve.

- **Le Broyage**

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille. Broyer à l'aide d'un robot électrique.



Figure IV.10 : Broyage d'écorces d'oranges.

- **Tamisage**

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 0.4 mm.



Figure IV.11: Tamisage des écorces d'orange.

IV.6.2. Préparation de charbon actif

Nous avons mis les poudre de écorces d'orange dans le four à 400 °C pendant 2 heures et obtenu un charbon actif nous le conserve dans des flacons fermés hermétiquement.



Figure IV.12 : Le four de carbonisation.

IV.7. Influences des paramètres opératoires

IV.7.1. Courbe d'étalonnage

Le dosage des échantillons, est réalisé à l'aide d'une spectrophotométrie UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=465$ nm, il est nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage qui consiste à mesurer la concentration de méthyle orange dans la phase liquide.

A partir d'une solution mère de concentration 100 mg/l, nous avons préparé une série de solutions filles de concentrations différentes (2; 3; 5; 8; 10 ; 20 mg/l) sont obtenues par dilution 100 mg/l.



Figure IV.13 : Les différentes solutions diluées (MO).

Les résultats obtenus sont regroupés sur le tableau et la figure suivantes:

Tableau IV.2: Etalonnage pour la détermination de concentration en méthyle orange.

C (mg/l)	0	2	3	5	8	10	20
Abs	0	0.131	0.241	0.381	0.572	0.726	1.741

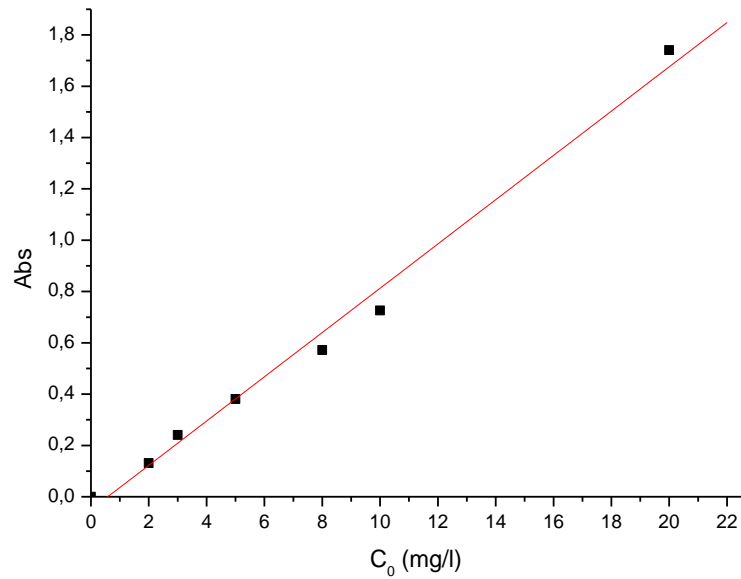


Figure IV.14 : Courbe d'étalonnage de méthyle orange.

IV.7.2. L'influence du temps sur l'adsorption

Pour la détermination du temps de contact nécessaire, on introduit une masse du support solide (biomasse brute et charbon actif) à une solution du méthyle orange de concentration connue de 10 mg/l. La température étant ambiante, le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 200 tr/min.

A l'aide d'une seringue, on effectue des prélèvements de la solution en fonction du temps après analysés par UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=465$ nm pour déterminer à chaque fois la concentration en colorant jusqu'à obtention d'une concentration constante.



Figure IV.15 : L'influence du temps sur l'adsorption.

La quantité adsorbée du MO par les relations suivantes :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} v \quad (IV.3)$$

Où :

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

C_0 : Concentration initiale en soluté en phase liquide (mg/g).

C_t : Concentration du soluté en phase liquide au temps t (mg/l).

V : Volume de solution (l).

m : La masse de l'adsorbant (g).

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :

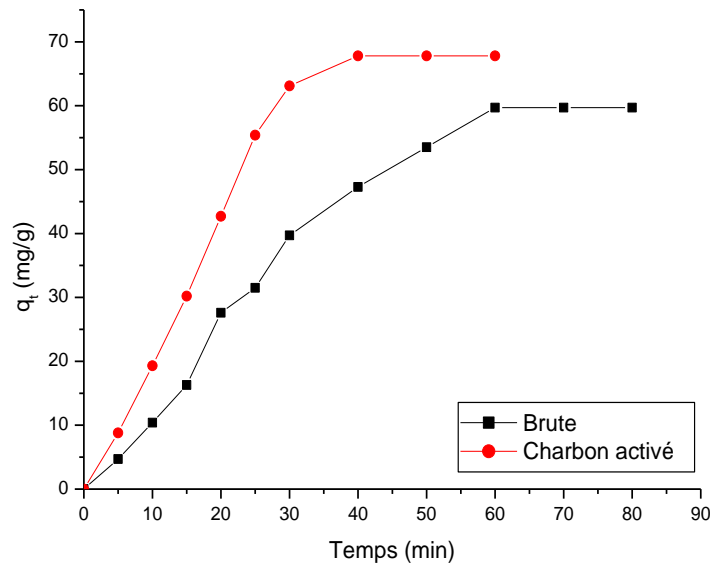


Figure IV.16 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute et charbon actif.

D'après la figure IV.16 qui représente l'effet du temps de contact sur l'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif en fonction du temps de contact.

Nous remarquons que la quantité adsorbée (biomasse brute et charbon actif) augmente avec le temps de contact dans cet intervalle respectivement de [0-60 min] et [0-40 min] pour la biomasse brute et le charbon actif jusqu'à l'obtention d'un palier au bout de 60 min pour la biomasse brute et 40 min pour le charbon actif. L'augmentation signifie que les sites actifs de

l'adsorbat soez occupé par les molécules de l'adsorbant (méthyle orange) à l'effet de l'affinité. Le palier présent quel que soit le temps qui augmente la capacité d'adsorption reste constant celui-ci indique que l'équilibre est atteint pour les adsorbants. L'équilibre est atteint pour l'adsorption de méthyle orange au bout respectivement de 60 min et 40 min pour la biomasse brute et charbon actif. La cinétique d'adsorption obtenue montre que le charbon actif est un bon adsorbant pour le méthyle orange.

IV.7.3. L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

Nous avons suivi l'élimination du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant la biomasse brute et charbon actif. Dans une série de béchers de 500 ml, une série d'expériences a été réalisée à différentes masses biomasse brute et charbon actif à une concentration initiale égale à 10 mg/l pour l'orange méthyle. En utilisant les masses de charbon actif et biomasse brute (10, 20, 30, 50, 70 ; 100; 150 mg). Puis agiter dans l'agitateur (jar-test) à une température ambiante, pendant 60 min pour biomasse brute et 40 min pour charbon actif. On effectue des prélèvements et analyse par UV-visible à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=465$ nm.

Le rendement d'adsorption du MO par les relations suivantes :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV.4})$$

Où :

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

C_t : La concentration en colorant au cours du temps (mg /l).

Les résultats sont portés sur la figure suivante :

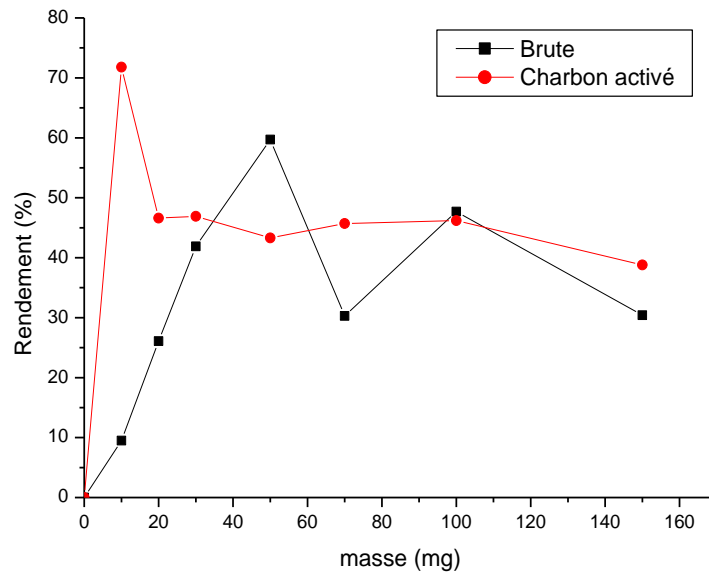


Figure IV.17 : Effet de la masse de l'adsorption sur le rendement d'adsorption.

D'après la figure IV.17 nous constatons que le rendement d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé et la biomasse brute augmente avec l'ajout de différentes quantités d'adsorbant jusqu'à un maximum d'efficacité à partir de 50 mg pour la biomasse brute et de 10 mg pour le charbon activé. Ce comportement est dû aux sites d'adsorption qui augmente avec la masse de l'adsorbant et qui, par conséquent, épuisent la solution de méthyle orange dont la concentration initiale est fixe. Après la valeur maximale, on constate une fluctuation du rendement.

IV.7.4. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption

Dans cette partie, on étudie l'effet de la concentration initiale du colorant méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif.

On prend 500 ml de solutions aqueuses avec des concentrations différentes de méthyle orange (01, 02, 05, 07, 10, 15 et 20 mg/l). On y introduit une quantité d'adsorbant $m=50$ mg pour la biomasse brute et 10 mg pour le charbon actif. Le mélange est agité pendant 60 min pour biomasse brute et 40 min pour charbon actif.

Les résultats sont portés sur la figure suivante :

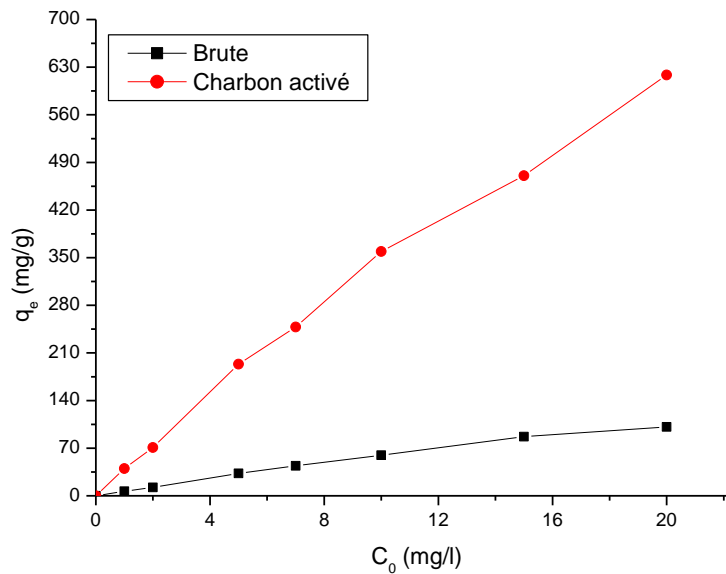


Figure IV.18 : Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.

D'après la figure IV.18 qui représente la quantité adsorbée de méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif en fonction de concentration initiale.

On observe que la capacité d'adsorption du biomasse brute et le charbon actif augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, donc on a relation proportionnelle entre la concentration initiale et la quantité adsorbé, puisque l'augmentation de la concentration initiale du colorant, accélère la diffusion de celui-ci de le colorant à la surface de l'adsorbant en raison de l'augmentation des forces d'attractions, et aussi le taux de saturation n'est pas atteint, et que notre adsorbant pourrait adsorber avec des quantités du colorant plus important. Le charbon actif est un adsorbant plus efficace que la biomasse brute pour le méthyle orange.

IV.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra-particulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier, pseudo-deuxième ordre et diffusion intra-particulaire sont déterminées graphiquement.

Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des droites obtenues.

IV.8.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (\text{IV.5})$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

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

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

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par le modèle pseudo-premier-ordre:

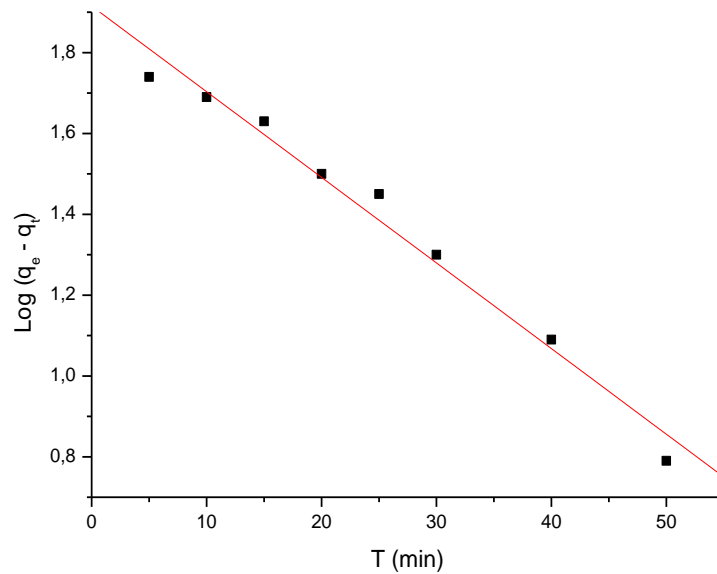


Figure IV.19 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle pseudo- premie -ordre.

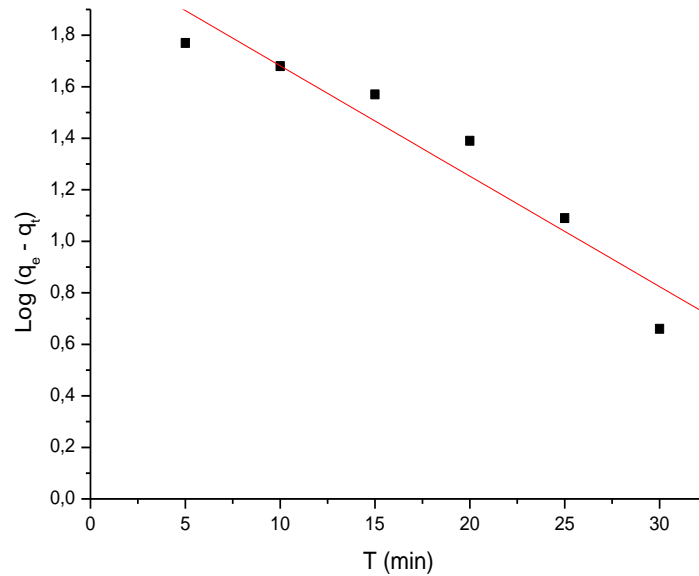


Figure IV.20 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier ordre.

IV.8.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

Le modèle pseudo-deuxième-ordre est donné par l'expression suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{IV.6})$$

Où :

k_2 : Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre.

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

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

t : Temps de contact en (min).

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par le modèle de pseudo-deuxième-ordre:

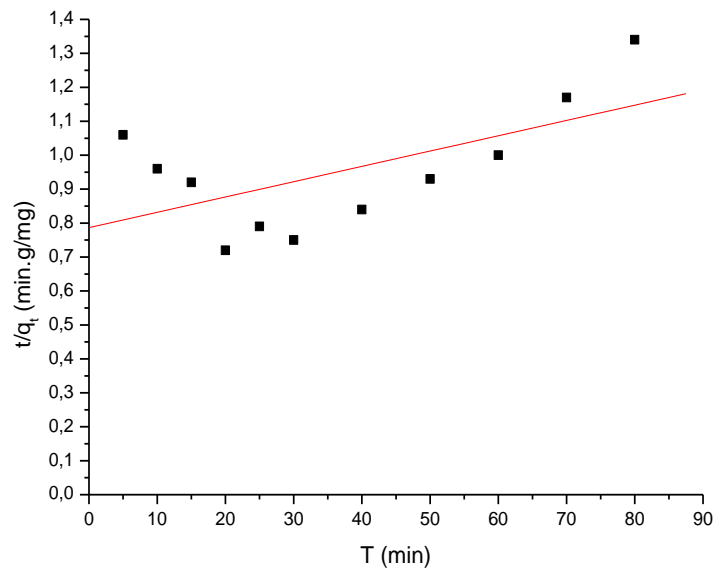


Figure IV.21 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.

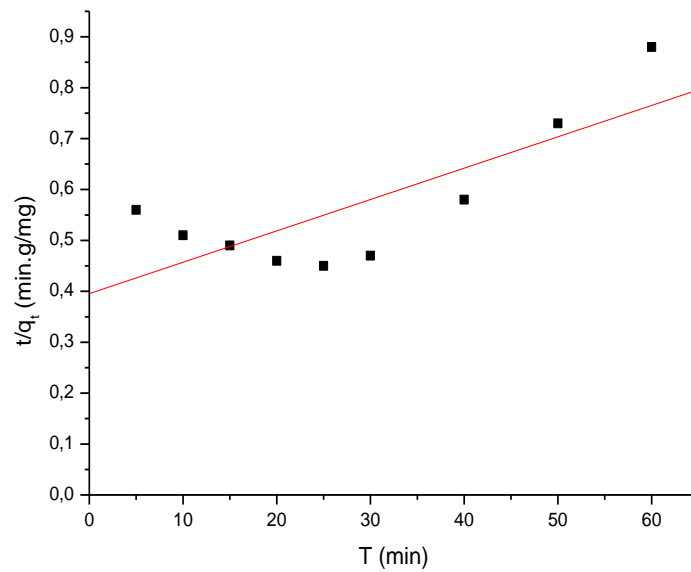


Figure IV.22 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo- deuxième -ordre.

IV.8.3. Diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = K_{int} \cdot t^{1/2} + C \quad (IV.7)$$

Où:

k_{int} : La constante de la diffusion intra-particule en (mg /g min^{1/2}).

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par le modèle diffusion intra-particulaire:

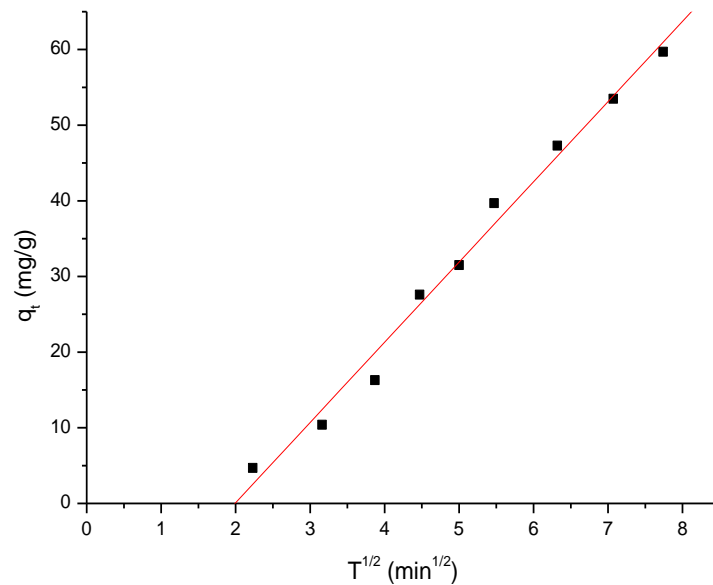


Figure IV.23 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute pour le modèle le modèle diffusion intra –particulaire.

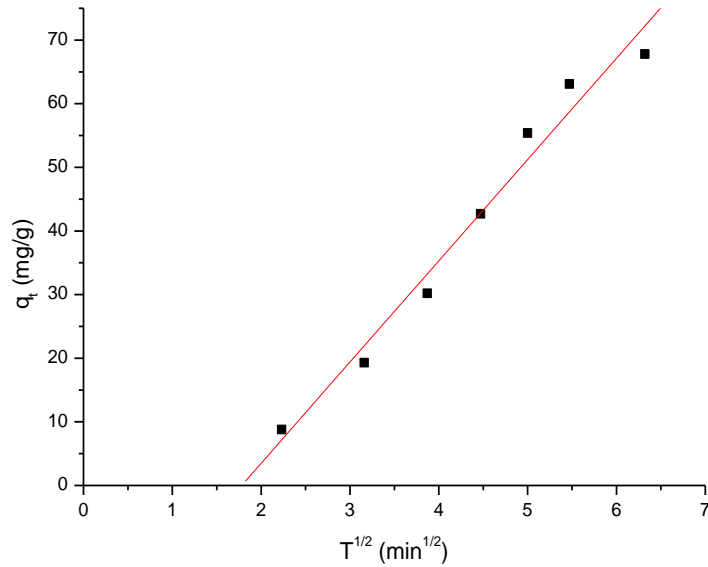


Figure IV.24 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle le modèle diffusion intra –particulaire.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier-ordre, de deuxième ordre et diffusion intra-particulaire obtenus pour biomasse brute et charbon actif sont regroupés dans le tableau suivante:

Tableau IV.3: Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthyl orange.

	q_e (mg/g) exp	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre				diffusion intra-particulaire	
		q_e cal (mg/g)	R	K_1 (min ⁻¹)	q_e cal (mg/g)	R	K_2 (min ⁻¹)	K_{int}	C	R
		Brute	59.7	82.24	0.989	0.048	221.72	0.610	$2,58 \cdot 10^{-5}$	10.60
Charbon actif	67.8	128.82	0.956	0.098	162.33	0.787	$9,59 \cdot 10^{-5}$	15.91	-28.33	0.987

D'après les résultats indiqués dans le tableau IV.3, nous remarquons que la quantité adsorbée calculée (q_e) par le modèle pseudo premier ordre est plus proche à la quantité adsorbée expérimentalement pour les deux adsorbants (biomasse brute et charbon actif). Il s'avère que le modèle pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de méthyle orange sur biomasse brute et le charbon actif, nous remarquons aussi que le modèle pseudo premier ordre représente un facteur de corrélation le plus élevé pour les deux adsorbants (biomasse brute et charbon actif) est celui du modèle de pseudo premier ordre avec un facteur de corrélation 0,989 de biomasse brute et 0.956 de charbon actif. Donc à partir de ces comparaisons en on peut dire que la cinétique d'adsorption est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

Pour la diffusion intra-particulaire nous remarquons que le coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire de la biomasse brute $R= 0.994$ et le charbon actif $R=0.987$, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores. Et nous remarquons aussi la droite de deux courbes (biomasse brute et charbon actif) obtenue ne passe pas par l'origine, ceci signifie que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption. Il paraît que d'autres mécanismes sont impliqués.

IV.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface est les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

IV.9.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{IV.8})$$

Où :

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

q_{\max} : Quantité d'adsorption maximale en (mg/g).

b: Paramètre de Langmuir.

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{IV.9})$$

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation d'isotherme d'adsorption selon le modèle de Langmuir d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif:

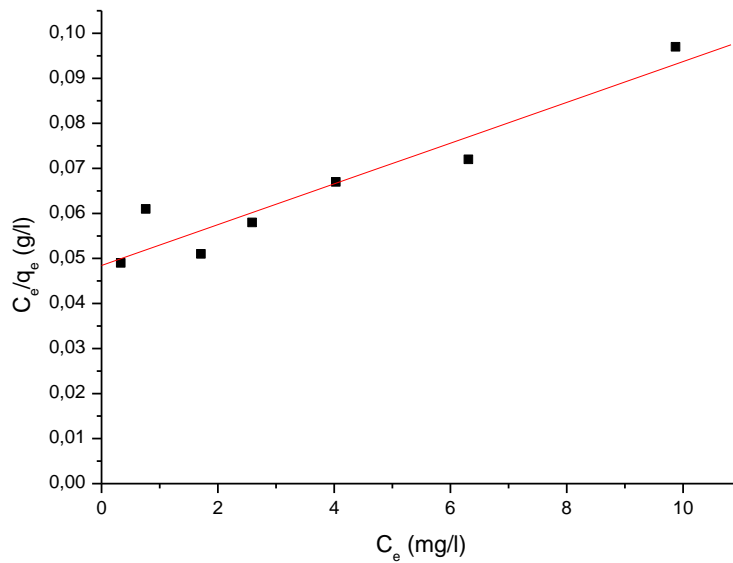


Figure IV.25 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Langmuir.

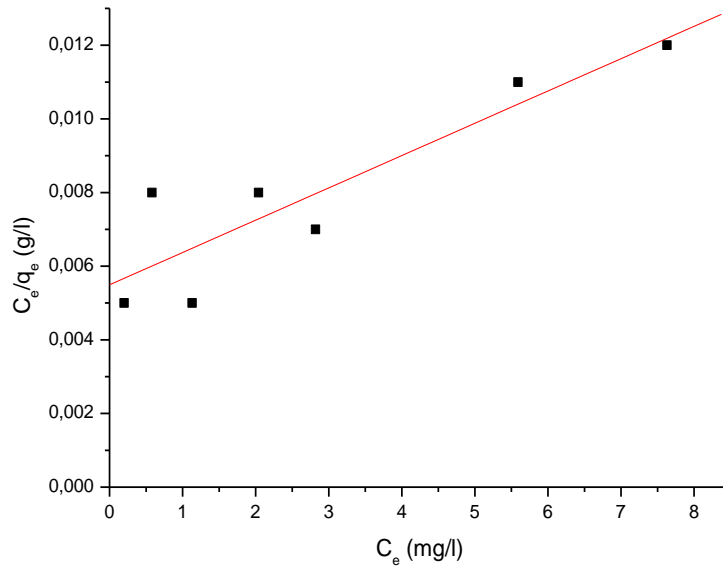


Figure IV.26 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.

IV.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.10})$$

Où :

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

q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

K_f, n : Des constantes de Freundlich.

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K_f + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{IV.11})$$

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation d'isotherme d'adsorption selon le modèle de Freundlich d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif:

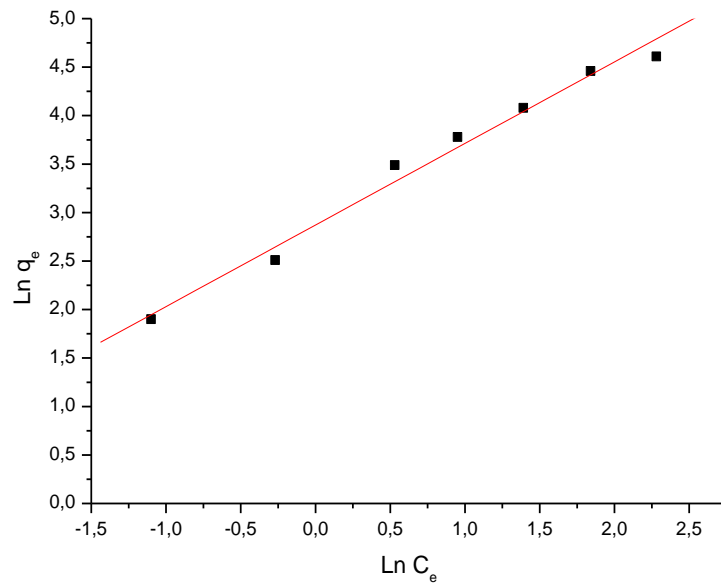


Figure IV.27 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Freundlich.

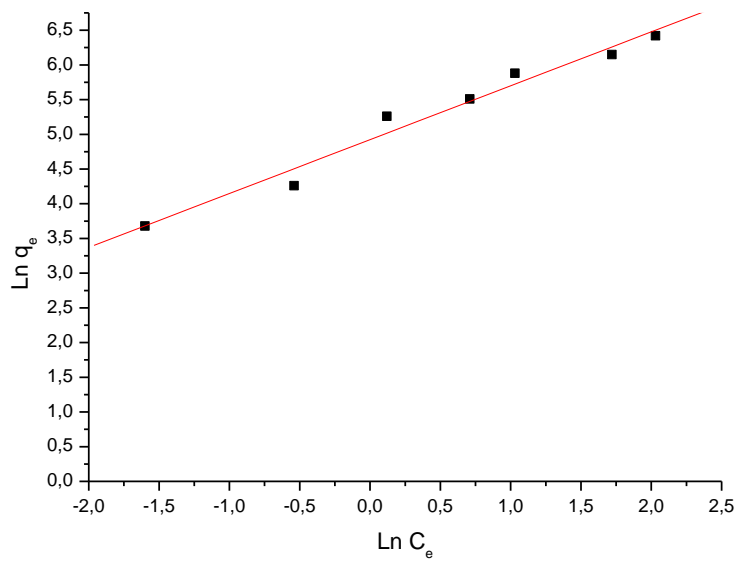


Figure IV.28 : Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Freundlich.

Les paramètres de l'équation de Langmuir et Freundlich obtenus pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau suivant:

Tableau IV.4 : Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

	Langmuir			Freundlich			
	q_{\max} (mg/g)	R_L	K_L	R	$1/n_f$	K_F	R
Brute	220.75	0.91-0.26	0.093	0.949	0.841	17.66	0.991
Charbon actif	1139.98	0.86-0.17	0.159	0.898	0.776	137.51	0.986

Les résultats obtenus montrent que :

- La comparaison des coefficients de corrélation de la forme linéaire de deux modèles Langmuir et modèle de Freundlich indique clairement que le modèle Freundlich est meilleur pour les données d'équilibre d'adsorption expérimentales par rapport au modèle Langmuir.
- Le facteur de séparation comprise entre 0 et 1 ($0 < R_L < 1$) cela indique que l'adsorption est favorable pour le méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif selon le modèle de Langmuir.
- La valeur de $1/n$ pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 ($0 < 1/n_f < 1$) indique une adsorption favorable pour le méthyle orange sur la biomasse brute et le charbon actif selon le modèle de Freundlich.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Dans le domaine de traitement des eaux industrielles. Le charbon actif est le plus utilisée car il est d'une efficacité reconnu et prouvée ; toutefois les limites économiques sont couteuses et très abondants.

L'objectif de notre étude consiste à la préparation d'un charbon actif à partir des écorces d'orange en utilisant la méthode de carbonisation pendant 1 heure à une température de 400°C pour décoloration des effluents tel que méthyle orange. Dans ce travail on a testé l'efficacité d'adsorption de ce colorant en milieu aqueux.

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

- L'équilibre est atteint pour l'adsorption de méthyle orange au bout respectivement de 60 min et 40 min pour l'écorces d'orange brute et pour le charbon activé ;
- Le rendement d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé et l'écorces d'orange brute augmente avec l'ajout de différentes quantités du l'adsorbant jusqu'à un maximum d'efficacité à partir de 50 mg pour l'écorces d'orange brute et de 10 mg de charbon activé ;
- La capacité d'adsorption est directement proportionnelle avec l'augmentation de la concentration initiale pour l'écorces d'orange brute et le charbon actif ;
- La cinétique d'adsorption de méthyle orange sur l'écorces d'orange brute et le charbon actif est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre ;
- Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que un coefficient de corrélation R relativement élevés ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores ;
- Le modèle de Freundlich présente un coefficient de corrélation R meilleur que celui du modèle de Langmuir pour les deux adsorbants.

Donc on peut dire que notre étude a atteint des bonnes conséquences, ce qui permet d'ouvrir la voie à d'autres recherches pour une application plus large de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants dans le domaine de traitement des eaux.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Tamazouzt Maloum, Adsorption des colorants sur charbon actif issue des tiges de datte et la bentonite, Mémoire de Master Traitement et Valorisation des Ressources Hydriques, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015-2016).
- [2] Gaujous D, la pollution des eaux aquatiques, 2008, 2^{ème} addition (43).
- [3] Rangabhashiyam S, Anu N, & Selvaraju N, Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents, Journal of Environmental Chemical Engineering,(2013), 1(4), 629–641.
- [4] M J Ahmed, S K Dhedan, Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, Flui. Phas. Equil, (2012), 317 ,9-14.
- [5] Bououden Ibtissem, Lokchiril Halima, Adsorption d'un colorant sur la sciure de bois et le charbon activé, Mémoire de Master Génie chimique, Université de 20 Aout 1955 Skikda, (2018- 2019).
- [6] Yongqian C, Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, (2005).
- [7] Daniel Fues, Colorants, Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 6 mars (2021), URL : <https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>.
- [8] Carmen Z, Daniela S, Textile Organic Dyes-Characteristics, Polluting Effects and Separation /Elimination Procedures from Industrial Effluents-A Critical Overview, Organic Pollutants Ten Years after the Stockholm Convention-Environmental and Aanalytical Update, (2012), Edition Dr. Tomasz Puzyn) 55-87.
- [9] F Abed, Etude de la décoloration des eaux sur les matériaux naturels noyaux de datteset grignons d'olives, Mémoire Magister, Université de Boumerdes, (2011).
- [10] Sehailia Khaoula, Talbi Fatma, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de Master, Université Kasdi -Merbah Ouargla,(2019), page 4, 6, 16, 17, 19.

- [11] Hourri Rania, Kebaili Maroua et Mogdad Sara, Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, Mémoire de Master Académique, Université Kasdi-Merbah Ouargla, (2020).
- [12] P K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [13] Benregreg Fatma, Elimination d'un colorant cationique (éthyle violet) EV par adsorption sur un matériau forestier traité par hydroxyde de potassium (KOH), Mémoire du Master Génie Chimique. Université Ferhat-Abbas Sétif 1, (2014).
- [14] Flett M, St C J, Chem, So, X-Ray Crystallographic Data on Sodium and Potassium 1948, P 18441.
- [15] Suzuki M, (1990), Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam and sediments by synchrotron X-ray techniques, In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, ,(2002),49 341-428.
- [16] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222.
- [17] Emmanuel Tertre, Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation., Thèse de Doctorat , Université de Toulouse , (2005).
- [18] Whittaker M PM and Grindstaff L I , Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder, US Patent, 3, 822,218. 1974.
- [19] Acemioglu J, Colloid Interface Sce, Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash 274 (2004) 371-379.
- [20] P E P Barrett, L G Joyer, P P Halenda, J Am Chem, Soc, Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 73(1951) 373-380.
- [21] Slejko F L, Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York, 1985.
- [22] Y S HO, G Mc Kay, Chem, Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. Chemical Engineering Journal, Eng J 70 (1998) 115-124.
- [23] Y S HO, G Mc Kay, Process Biochem, Pseudo-second order model for sorption processes 34 (1999) 451-465.
- [24] Simont G, Des Guide techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, édition industrie textile (1982).
- [25] Bouanimba Nour, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre

- l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de Doctorat, Université Constantine 1, (2014), page 7, 9, 12, 13, 17.
- [26] Ghedabna Djihed, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, (2016), page 8,18,19.
- [27] Hemsas S, Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olivesvalorisent, Etude dynamique, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, (2008).
- [28] Koprivanac N, Bosanac G, Grabaric Z, Papic S, Treatment of wastewaterfromdye Industry, Environ, Technol, 14 ,385-390,(1993).
- [29] Barclay S, Buckley C, Waste minimisation guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban South Africa, For the south African, Water Research Commission, 1 (2000).
- [30] Guergazi S, Amimeur D, Achour S, Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°13, (Mars 2013), pp 125-137.
- [31] Daoud T, Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La Streptomyces Rimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, El-Harrach - Alger, juin, (2007).
- [32] Gusmia Souad, L'adsorption des colorants (bleu de methyle et chrom III) sur la bentonit, Mémoire de Master Génie chimique, Université Mohamed Khider Biskra ,juin 2015.
- [33] Krazini Imane, Elimination d'un colorant anionique par adsorption, Mémoire du Master 2 en chimie, Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2014.
- [34] Bella Hadjira, Elimination d'un colorants textiles par des ecorces d'amandes activees, Mémoire du Master 2 en chimie , Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, (2016-2017).
- [35] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu méthyle par charbon actif, Mémoire de Master Génie chimique, Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued, (05-06-2018).

- [36] Bouchema Loubna, Lecheheb Ibtissem, Elimination d'un colorant cationique par un déchet agro-industriel brut et modifié par l' SDS, Mémoire de Master Génie chimique, Université de 20 Aout 1955 Skikda, (07-2022).
- [37] Sedira N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2012/2013).
- [38] Bouaziz A. Bio sorption du nickel par la biomasse *Pleurotusmutilus*, Ecole Nationale polytechnique, (06-2009).
- [39] Kanouri R, Labide A, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire de Master Académique, Université Kasdi –Merbah Ouargla,(2012-2013).
- [40] Boudia Rabia, Etude coparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et active, Thèse du Doctorat, Université Djilali Liabes Sidi Bel Abbes , (2020-2021).
- [41] Percherancier J P, Chapelon R, Pouyet B, Photochem J, Photobiol , A: Chem, 141 (1995) 47-56.
- [42] Peiro A M, Ayllon J A, Domenech X, Appl, Catal, Dégradation photo catalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO₂-supporte B: Environ. 30 (2001) 359-373.
- [43] Weber W J, Vanvielt B M, Ann, Arbor, Sci, Publ, Ann, Arbor, Adsorption d'un colorant textile sur un charbon actif issu des noyaux de datte.1, 15, (1980).
- [44] Sauer T, Cesconeto G, José H J, Moreira R F P M, Photochem J, Photobiol,A: Chem, 149 (2002) 147-154.
- [45] Capon M, Courilleu V, Valette C, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [46] Pagga U, D Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [47] Zhenwang L, Zhenluc L, jranjan L, The pt dyemolecular structure and itschromophoric lumnesences mechanisme, 15th Word conference on non-destructive testing rome 15-21 octobre (2000).
- [48] Dore M, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition Paris (1989).

- [49] Simont G, Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, édition industrie textile (1982).
- [50] Zemouri K, Zougagh D, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Bleu de Méthylène et Méthyle Orange) sur les coquilles de noix de coco, Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira de Bejaia, (2019).
- [51] Whetset K B, The first fifty years of near –infrared spectroscopy in America, (1991), 2 page 12, 13.
- [52] Zollinger H, Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments, VCH Publications, New York, N Y (1991).
- [53] Perrin R, Scharef J P, Chimie industrielle, Tome 2. Edition Masson Paris, (1995).
- [54] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [55] Slejko F L, Dekker M, Herausgeg V, Adsorption technology: A Step-by-step approach to Process evaluation and application, Chemie ingenieurtechnik Inc, New York. Basel, V58, (1985), P 531.
- [56] Metidji Moustapha, Valorisation d'un déchet de bois pyrolysé pour la production de charbon actif, Ecole des mines de Nantes Boumerdes, (2009-2014).
- [57] Moumenine S, Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, Ingénieur d'état en chimie, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, (2016), p 19,20.
- [58] Aksas H, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara Boumerdes, (2012-2013).
- [59] N Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants Organiques, Mémoire de Magister en chimie physique et analytique , Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, (2013) , p 33,34.
- [60] Oubagha N, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (15-11-2011).

- [61] Djelloul A, Etudier de modéliser la sorption d'un colorant basique, le bleu de méthylène (BM), Thèse de Magister.
- [62] Lamri N, Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, (02-12-2010).
- [63] Ferroudj Nassira, Procédés d'adsorption et séparation membranaire, Cours Master I Génie chimique, Université du 20 Aout 1955 Skikda.
- [64] Chouat M, laboubi F, Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider Biskra, (06-2013).
- [65] Ettlili Nabil, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post- combustion, Thèse Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Industrie Chimique, (03- 2008).
- [66] Hillel Maiza, Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain , Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieur Polytechnique, (2009), p 4, 6, 17, 18.
- [67] Benhamed, Imane, Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, École Doctorale Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés, Toulouse, (2015), p 12, 22, 23,24.
- [68] Chaouch Noura, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat ,Université Hadj Lakhdar Batna,(2014), p 23, 31, 40, 41, 41.
- [69] Hazourli S, Adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbon actif rn grains, Thèse de Doctorat, USTHB (1991).
- [70] López-Ramón M, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J,Hidalgo-Alvarez R, Activated carbons from a subbituminous coal: pore texture and electrokinetic properties, Carbon 31(1993) 815-819.
- [71] Khelifi Omar, Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration, Thèse du Doctorat ,Université 8 Mai 1945 Guelma ,(2018).
- [72] Park S J, Kim K D , Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, Carbon 39 (2001) 1741-1746.

- [73] Yahiaoui N, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [74] Sicsic Divad , Modélisation Thermodynamique Et Cinétique De la Réduction de l'acide nitrique concentré, Thèse de Doctorat de l'université Pierre Et Marie Curie (Paris 6),(2011),p 7.
- [75] Aziri Sabrina, Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants , Mémoire de Magister en chimie de l'Environnement ,Université Tizi-Ouzou, 2012 , p 12, 16, 17,18,20
- ctivated carbon fiber composites, Carbon 39 (2001) 1741-1746.
- [76] Mohamed L Et al, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des Colorants mono zoïques sur la polyaniline (Title), J Mater, Environ, Sci, 6, (2015), P 1049-1059.
- [77] Bougdah Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la Bentonite, Mémoire de Magister en Pollution chimique et environnement, Université 20Août1955 Skikda , (2007), p 21.
- [78] Phan, Ngoc Hoa, et Al, Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications, Carbon 44, 12 (2006) , P 2569-2577.
- [79] Derrick, Michele R., Dusan Stulik, and James M Landry, Infrared spectroscopy in Conservation science, Getty Publications, (2000), p194.
- [80] Lenntech, Traitement de l'eau et de l'air, (2004).
- [81] Arar S, Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux, Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi, (2016).
- [82] Sahraoui R, Khaldi A, Etude expérimental de la fixation du Cu(II) et du Fe(III) par des hydroxy apatites naturelles et commerciales, Mémoire de Master, Université Dr Moulay Tahar Saida, (2017).
- [83] Moubarak F, Élimination d'un colorant en solution aqueuse par un adsorbant naturel « les pelures de bananes », Mémoire de Master, Université Hassan II de Casablanca,(2012).
- [84] Rodier J, Legube B, Merlet B N, Et Coll, L'analyse de l'eau, 9ème Edition, DUNO, Paris, (2009).

- [85] Saoudi S, Hamouma O, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, Mémoire de Master , Université A Mira Bejaïa,(2013).
- [86] Benaïssa A , Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, (2012).
- [87] Nagy S, Shaw P, Veldhuis M K , Citrus Science and Technology, vol 1, The AVI Publishing Company, Inc, Westport, CT, pp 74–427 (1977).
- [88] Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng , Aspects 317, 512–521 (2008).
- [89] Annadurai A, Juang R S, Lee D J, Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels, Water Sci, Technol, 47, 185–190 (2002).
- [90] Ghimire K N, Inoue K, Yamaguchi H, Makino K, Miyajima T, Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste, Water Res. 37, 4945–4953 (2003).
- [91] Dhakal R P, Ghimire K N, Inoue K, Adsorptive separation of heavy metals from an aquatic environment using orange waste, Hydrometallurgy 79, 182–190 (2005).
- [92] Biswas B K, Inoue J I, Inoue K, Ghimire K N, Harada H, Ohto K, Kawakita H, Adsorptive removal of As(V) and As(III) from water by a Zr(IV)-loaded orange waste gel, J. Hazard, Mater,154, 1066–1074 (2008).
- [93] Arami M, Limaee N Y, Mahmoodi N M., Tabrizi N S, Removal of dyes from colored textile waste water by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies, J. Colloid Interf. Sci, 288, 371–376 (2005).
- [94] Ardejani F D, Badii K , Limaee N Y, Mahmoodi N M , Arami M., Shafaei S Z, Mirhabibi A R, Numerical modeling and laboratory studies on the removal of Références bibliographiques 142 Direct Red23 and Direct Red80 dyes from textile effluents using orange peel, a lowcost adsorbent, Dyes Pigments 73, 178–185 (2007).

- [95] Baoliang Chen, Zaiming Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures, *Chemosphere* 76, 127–133 (2009).
- [96] Robert J, Braddock A, Handbook of citrus, by products and processing technologie”, 103-105 (1999).
- [97] Phatcharaporn Wachirasiri, Siripan Julakarangka and Sorada Wanlapa, “The effects of banana peel preparations on the properties of banana peel dietary fibre concentrate, Songklanakarin”, *J Sci Technol*, 31 (6), 605-611, Nov. – Dec,(2009).
- [98] Kinetic Study of Méthylorange Oxidation Process from Aqueous Solutions", M. Dumitru et al ,*Revista de Chimie*, 60, no 9, (2009), p. 957-960,
<http://www.revistadechimie.ro/pdf/DUMITRU\%20MADI\%209.pdf>.
- [99] Biophy R, La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, ZAC Saint Charles 131, avenue de l'Étoile 13710 Fuveau, (2016).
- [100] Methyle Orange ACS reagent, Dye Content 85%,<https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/sial/114510>.
- [101] <https://fr.m.wikipedia.org/wiki/H%C3%A9lianthine>.
- [102] Keirsse J, Spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, Thèse de Doctorat, Université Rennes 1,(2003).
- [103].<http://eur-lex.europa.eu/homepage.html>.