



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE 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 d'adsorption d'un colorant sur un  
charbon actif issu à base des coquilles  
d'œufs

Réalisé par :

- BALASKA Asma
- CHEBLI Madjda

Encadré par :

Dr:BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

# Remerciement

*Nous tenons tout d'abord à remercier dieu, le tout puissant, le clément et miséricordieux, qui nous a donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.*

*Nous tenons à remercier chaleureusement Monsieur*

***N. BOUGDAH**, qui nous a permis de bénéficier de son encadrement, des conseils, qu'il nous a prodigués, la patience, la confiance, qu'il nous a témoignées ont été déterminantes dans la réalisation de ce mémoire.*

*Merci encore*

*Monsieur*

*Nous exprimons toutes notre gratitude aux membres de jury pour avoir bien voulu examiner notre travail.*

*Merci à tous les enseignants de département de génie de Procédés et de pétrochimie et de faculté de technologie de L'université 20 aout 1955 SKIKDA.*

*Merci à tous*





# DEDICACE

*J'exprime ma profonde affection :*

*A L'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu le garde ;*

*♥Mon père Zinou♥*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur*

*♥Ma Mère Nadia ♥*

*Ames Sœur qui sont une partie de mon corps et mon âme Rania, Imene, Isra, Malak, A ma petite ange ma princesse que j'aime beaucoup ma nièce « Miral ».*

*A Ma meilleur cousine, je veux que vous sachiez que vous êtes toujours pré de mon cœur tu es la meilleure cousine que j'ai. ♥Hana♥*

*A tous les membres de ma grande famille. Mes oncles, mes tantes, mes cousines.*

*Toutes Mes amis Rahma, Marwa, Rayane, Aya, Samy, et Aymen.*

*A mon binôme Medja pour les bons moments que nous avons partagé durant nos années d'études.*



*Asma*



## DÉDICACE

**Nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage à mettre en lumière ce modeste travail.**

**Je dédie ce travail :**

**A Ma mère, qui ma soutenue et encourager durant ces années d'études, qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.**

**A Mon père, que j'ai souhaité être parmi nous en ce jour dont la présence me manque, mais je suis sur qu'il était très heureux dans sa tombe de ce que j'ai accompli.**

**A Mon chère frère (fetah) et Ma chère sœur (Manel) pour ces encouragements permanents et son soutien moral.**

**A Mon neveu, Yahya, un morceau de mon cœur.**

**A Mon grand père et Ma grand-mère.**

**A tous ceux qui m'aime Et A tous ceux qui j'aime**

**Merci pour leurs amours et leurs encouragements.**

**Sans oublier mon binôme Asma pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce mémoire.**

*Madjda*

# Sommaire

Remercîment	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction Générale.....	1
Références Bibliographie.....	3

## Chapitre I : Les Colorants Synthétiques

<b>I.1. Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I.2. Historique des colorants.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3. Généralités sur les colorants.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.1. Définition.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.2. Utilisation et application des colorants.....</b>	<b>5</b>
<b>I.4. Classification des colorants.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4.1. Selon leur origine.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4.2. Classification chimique.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4.2.1. Les Colorants azoïques.....</b>	<b>6</b>
<b>I.4.2.2. Les Colorants anthraquinoniques.....</b>	<b>7</b>
<b>I.4.2.3. Les Colorants indigoïdes.....</b>	<b>7</b>
<b>I.4.2.4. Les colorants xanthènes.....</b>	<b>8</b>
<b>I.4.2.5. Les colorants phtalocyanines.....</b>	<b>8</b>
<b>I.4.2.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....</b>	<b>8</b>
<b>I.4.3. Classification tinctoriales.....</b>	<b>9</b>
<b>I.5. Toxicité et impact sur l'environnement.....</b>	<b>10</b>
<b>I.5.1. Toxicité.....</b>	<b>10</b>
<b>I.5.2. Danger environnemental:.....</b>	<b>11</b>
<b>I.5.2.1. Dangers évidents.....</b>	<b>11</b>

I.5.2.2. Dangers à long terme.....	12
<b>I.6. Procédés de traitements des colorants .....</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1. Procédés physicochimiques .....</b>	<b>12</b>
I.6.1.1. Coagulation-précipitation.....	12
I.6.1.2. Echange d'ions.....	13
<b>I.6.2. Procédés chimiques .....</b>	<b>13</b>
I.6.2.1. Procédés d'oxydation classique.....	13
I.6.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	13
<b>I.6.3. Procédés physiques.....</b>	<b>14</b>
<b>I.7. Conclusion .....</b>	<b>15</b>
<b>Références Bibliographie .....</b>	<b>16</b>

## **Chapitre II : Phénomène D'adsorption**

<b>II.1. Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>II.2. Définition.....</b>	<b>19</b>
<b>II.3. Types d'adsorption.....</b>	<b>19</b>
<b>II.3.1. Adsorption physique (Physisorption) .....</b>	<b>20</b>
<b>II.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption).....</b>	<b>20</b>
<b>II.4. Domaine d'application de l'adsorption .....</b>	<b>22</b>
<b>II.5. Mécanisme d'adsorption.....</b>	<b>22</b>
<b>II.6. Cinétique d'adsorption .....</b>	<b>23</b>
<b>II.6.1. Cinétique de premier ordre (Modèle Langrange) .....</b>	<b>24</b>
<b>II.6.2. Cinétique de second ordre .....</b>	<b>24</b>
<b>II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....</b>	<b>25</b>
<b>II.7. Facteur influençant l'adsorption .....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.1. Température.....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.2. Influence du pH .....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.3. Surface spécifique.....</b>	<b>25</b>
<b>II.7.4. Solubilité de l'adsorbat .....</b>	<b>26</b>
<b>II.7.5. Polarité.....</b>	<b>26</b>
<b>II.7.6. Structure moléculaire de l'adsorbat .....</b>	<b>26</b>
<b>II.8. Les Isothermes d'adsorption .....</b>	<b>26</b>
<b>II.9. Modèles d'isothermes d'adsorption.....</b>	<b>27</b>
<b>II.9.1. Modèle de Langmuir .....</b>	<b>27</b>
<b>II.9.2. Modèle de Freundlich.....</b>	<b>28</b>
<b>II.9.3. Modèle de Temkin .....</b>	<b>29</b>
<b>II.9.4. Modèle d'Elovich .....</b>	<b>29</b>

<b>II.9.5.Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)</b> .....	29
<b>II.10. Conclusion</b> .....	30
<b>Références Bibliographie</b> .....	31

### **Chapitre III : Le Charon Actif**

<b>III.1. Introduction</b> .....	33
<b>III.2.Définition</b> .....	33
<b>III.3.Historique</b> .....	33
<b>III.4.Différent formes de charbon actif</b> .....	34
<b>III.4.1.Charbon actif en poudre (CAP)</b> .....	34
<b>III.4.2. Charbon actif en grain (CAG)</b> .....	34
<b>III.4.3. Charbon actif extrude</b> .....	35
<b>III.5.Procède de fabrication du charbon actif</b> .....	35
<b>III.5.1.Carbonisation (ou la pyrolyse)</b> .....	36
<b>III.5.2. Activation</b> .....	36
<b>III.6. Propriétés de charbon actif</b> .....	37
<b>III.6.1. Propriétés physiques</b> .....	37
<b>III.6.1.1. Structure du charbon actif</b> .....	37
<b>III.6.1.2. La surface spécifique (air massique)</b> .....	38
<b>III.6.1.3. La porosité</b> .....	39
<b>III.6.2. Propriété Chimique</b> .....	39
<b>III.7.Régénération du charbon actif</b> .....	40
<b>III.7.1. Régénération à la vapeur</b> .....	40
<b>III.7.2. Régénération thermique</b> .....	41
<b>III.7.3. Régénération chimique</b> .....	41
<b>III.7.4. Régénération biologique</b> .....	41
<b>III.8.Utilisation de charbon actif</b> .....	41
<b>III.8.1. Filtration</b> .....	41
<b>III.8.2. Industrie</b> .....	42
<b>III.8.3. Alimentation</b> .....	42
<b>III.9. Conclusion</b> .....	42
<b>Références Bibliographie</b> .....	43

## **Chapitre IV : Adsorption De méthyle Orange sur les coquilles D'œuf et Charbon Activé**

<b>IV.1. Introduction</b> .....	45
<b>IV.2. Adsorbat et adsorbant</b> .....	45
<b>IV.2.1 Adsorbat</b> .....	45
<b>IV.2.2. Adsorbant</b> .....	46
<b>IV.2.2.1.Etapes de la préparation de la poudre de coquilles d'œufs</b> .....	47
<b>IV.2.2.2.Préparation d'un charbon actifà partir des coquilles d'œufs</b> .....	48
<b>IV.3. Matériels, appareillage et Produit utilisé</b> .....	49
<b>IV.3.1. Les produits utilisés</b> .....	49
<b>IV.3.2.Matériels et appareillage</b> .....	49
<b>IV.3.2.1.Matériels</b> .....	49
<b>IV.3.2.2. Les appareillages</b> .....	50
<b>IV.4. Etude d'adsorption de méthyle orange</b> .....	50
<b>IV.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage de méthyle orange</b> .....	50
<b>IV.4.2.Détermination du temps d'équilibre d'adsorption</b> .....	51
<b>IV.4.3.Influence de la masse de l'adsorbant</b> .....	52
<b>IV.4.4.Influence de la concentration initiale</b> .....	53
<b>IV.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption</b> .....	54
<b>IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre</b> .....	55
<b>IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre</b> .....	56
<b>IV.5.3.Diffusion intra-particulaire</b> .....	58
<b>IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	60
<b>IV.6.1.Modèle de Langmuir</b> .....	60
<b>IV.6.2. Modèle de Freundlich</b> .....	63
<b>Références Bibliographie</b> .....	66
<b>Conclusion générale</b> .....	67

## Liste Des Tableaux

Tableaux	Titre	Page
<b>Tableau I.1</b>	Principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques	04
<b>Tableau II.1</b>	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	16
<b>Tableau III.1</b>	Classification de porosité	32
<b>Tableau IV.1</b>	Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyl orange	36
<b>Tableau IV.2</b>	Propriétés physicochimiques de la coquille d'œuf	38
<b>Tableau IV .3</b>	Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthyle orange	49
<b>Tableau IV.4</b>	Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich	54

## Liste des Figures

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b>	Formule développée du colorant azoïque	05
<b>Figure I.2</b>	Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique	06
<b>Figure I.3</b>	Structure chimique des colorants indigoïdes	06
<b>Figure I.4</b>	Structure moléculaire d'un colorant xanthène.	07
<b>Figure I.5</b>	Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine	07
<b>Figure I .6</b>	Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosée	08
<b>FigureII.1</b>	Phénomène d'adsorption chimique et physique	15
<b>Figure II.2</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	17
<b>Figure II.3</b>	Différents types d'isothermes d'adsorption	19
<b>Figure II.4</b>	Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches	24
<b>FigureIII.1</b>	Charbon actif en poudre	27
<b>Figure III.2</b>	Charbon actif en grain	28
<b>Figure III .3</b>	charbon actif en extrude	28
<b>Figure III.4</b>	Les étapes de fabrication du charbon actif	29
<b>Figure III.5</b>	Structure d'un charbon actif	30
<b>Figure III.6</b>	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	31
<b>FigureIII.7</b>	Structure poreuse de charbon actif	32
<b>Figure III.8</b>	Les voies de régénération des charbons actifs	33
<b>Figure IV.1</b>	Le méthyle orange en poudre	37
<b>Figure IV.2</b>	La coquille d'œuf	37
<b>Figure IV.3</b>	Composition de coquille d'œuf	38
<b>Figure IV.4</b>	La coquille d'œuf en poudre brute	39
<b>Figure IV .5</b>	La coquille d'œuf dans un four à moufle <b>(a)</b> Poudre de charbon activé <b>(b)</b>	39
<b>Figure IV.6</b>	Préparation de la solution mère et les solutions filles méthyle orange	41

<b>Figure IV.7</b>	La courbe d'étalonnage du méthyle orange	41
<b>Figure IV .8</b>	Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du méthyle orange	42
<b>Figure IV.9</b>	Influence de la masse de coquilles d'œufs brute et charbon actif sur le rendement d'adsorption de méthyle orange	43
<b>Figure IV.10</b>	Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée	44
<b>Figure IV.11</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur coquilles d'œufs brute par le modèle pseudo-premier-ordre	46
<b>Figure IV.12</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur charbon activé par le modèle pseudo-premier-ordre	46
<b>Figure IV.13</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur coquilles d'œufs brute par le modèle pseudo-deuxième-ordre	47
<b>Figure IV.14</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon activé par le modèle pseudo-deuxième-ordre.	47
<b>Figure IV.15</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur coquille d'œufs brute par le modèle diffusion intra-particulaire	48
<b>Figure IV.16</b>	Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon activé par le modèle diffusion intra-particulaire	49
<b>Figure IV.17</b>	L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles d'œufs selon le modèle de Langmuir	52
<b>Figure IV.18</b>	L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé selon le modèle de Langmuir	52
<b>Figure IV.19</b>	L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles d'œufs brute selon le modèle de Freundlich	53
<b>Figure IV.20</b>	L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé Selon le modèle de Freundlich	53

## Les Abréviations

$\frac{1}{n}$  : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption

**C**: Constante.

**C<sub>0</sub>** : est la concentration initiale (mg/g).

**CAG** : Charbon actif en grain.

**CAP** : Charbon actif en poudre.

**C<sub>e</sub>**: Concentration à l'équilibre.

**C<sub>e</sub>**: Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>).

**K<sub>1</sub>**: la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier-ordre (mn<sup>-1</sup>).

**K<sub>2</sub>** : constante de la vitesse de réaction de second ordre d'adsorption des colorants sur les argiles en (g.mn/mg).

**K<sub>F</sub>** : constantes de Freundlich.

**K<sub>Int</sub>**: Constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire (mg/g. min<sup>1/2</sup>).

**K<sub>L</sub>**: constante d'équilibre de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>).

**MO**: méthyle orange.

**q<sub>e</sub>** : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

**q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

**q<sub>max</sub>**: Capacité d'adsorption à la saturation (mg. g<sup>-1</sup>) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).

**q<sub>t</sub>** : la capacité d'adsorption à l'instant t.

**q<sub>t</sub>** : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

**R%** : Rendement d'adsorption, en %.

**R<sub>L</sub>** : Paramètre d'équilibre.

**SPC** : Sous-produits de chloration

**t** : temps de contact en (mn).

**THM** : Trihalométhanes.

**UV** : Ultras Violet.

## Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'adsorption du colorant (Méthyle orange) sur les coquilles d'œuf. On a utilisé deux adsorbants pour élimination de ce colorant, le premier consiste à utiliser les coquilles d'œufs en forme brut (bio-adsorbant) et la deuxième consiste à la préparation d'un charbon actif à partir de ce déchet. Les essais d'adsorption en mode statique nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par divers paramètres tel que temps de contact, la concentration initiale et la masse de l'adsorbant.

La valeur optimale de la meilleure adsorption expérimentale pour chaque effet a été déterminée par des valeurs multiples appliquées à chaque expérience, les résultats obtenus sont soumis à la modélisation de la cinétique obéit au modèle de pseudo premier ordre et le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir décrivent correctement les isothermes d'adsorption du méthyle orange sur les coquilles d'œuf.

**Mots clés :** adsorption, méthyle orange, isothermes, les coquilles d'œufs.

## ملخص

هذه الدراسة جزء من امتزاز الصبغة (الميثيل البرتقالي) على قشر البيض تم استخدام طريقتين لامتصاص هذه الصبغة، الأولى تتمثل في استخدام قشر البيض في شكل خام (مادة ماصة حيوية) والثانية في تحضير وتوصيف الكربون المنشط من هذه النفايات. سمحت لنا اختبارات الامتزاز في الوضع الثابت برؤية أن قدرة الامتصاص تتأثر بمعلمات مختلفة مثل وقت الاتصال والتركيز الأولي وكتلة المادة الماصة.

تم تحديد القيمة المثلى لأفضل امتزاز تجريبي لكل تأثير من خلال قيم متعددة مطبقة على كل تجربة، النتائج التي الحصول عليها تخضع لنمذجة الخواص الحركية التي تخضع لنموذج الدرجة الأولى الزائفة ونموذج فراندلش ويصف نموذج لون قمير بشكل صحيح متساوي درجة حرارة امتزاز الميثيل البرتقالي على قشر البيض.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الميثيل البرتقالي، متساوي الحرارة، قشر البيض

## Abstract

This study is part of adsorption of the dye (Methyl orange) on the eggshell. Two methods were used for the adsorption of this dye, the first is to use eggshells in raw form (bio sorbent) and the second is to prepare and characterize an activated carbon from this waste. Static adsorption tests allowed us to see that the adsorption capacity is influenced by various parameters such as contact time, initial concentration and mass of the adsorbent.

The optimal value of the best experimental adsorption for each effect was determined by multiple values applied to each experiment, the results obtained are subjected to The kinetics modelling follows the pseudo-first-order model and the Freundlich model and the Langmuir model correctly describe the adsorption isotherms of Orange Methyl on the eggshell.

**Keywords:** adsorption, methyl orange, isotherms, eggshells.

---

# **Introduction générale**

---

## Introduction générale

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Malheureusement, diverses activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années [1].

Comme tous les polluants nocifs, les effluents colorés nécessitent un traitement approprié avant de les déverser dans la nature si l'on veut minimiser les risques de nuisances sur la santé humaine, la faune et la flore [2]. Pour cela, divers procédés de traitement sont appliqués.

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].

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 [4]. 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 et charbon actif...etc.) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [5]. Toutefois, cet adsorbant a un coût élevé et reste difficile à régénérer [6].

L'objectif de notre travail, est d'étudier l'adsorption sur le charbon actif à partir d'un déchet (les coquilles d'œuf). Cet adsorbant a été utilisé à l'état brute et à l'état activé.

Ce travail est présenté sous forme de quatre chapitres:

Le premier chapitre comprend une généralité sur les colorants, leur classification et leur impact environnemental ainsi que les procédés mise en œuvre pour leur élimination.

Le deuxième chapitre décrit le phénomène d'adsorption, ses différents types et mécanisme ainsi que les modèles utilisés pour décrire la cinétique et les isothermes d'adsorption.

Le troisième chapitre comporte une étude bibliographique sur le charbon actif et leur origine et les domaines de l'utilisation.

Dans le quatrième chapitre nous exposons la procédure expérimentale qui est constituée à la préparation de nos charbons, ainsi qu'une étude complémentaire sur la cinétique d'adsorption et l'influence de quelque paramètre sur le rendement et la capacité d'adsorption.

Enfin, on clôture notre travail par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus.

**Références Bibliographie :**

- [1] N. Chaheb, « L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt », Mémoire de Master, Université Biskra 2016.
- [2] S. Saoudi , O. Hamouma , « Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié », Mémoire de Master, Université Bejaïa (2013) .
- [3] A. Karim, B. Mounir, B. Hachkar, M.Bakasse, M.Yaacoubi , «Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi », Revue des Sciences de L'eau, 23(4), 375,(2010).
- [4] C.Chitour, « l'adsorption gaz-solide et liquide solide »,Physico-chimie des surfaces, office des publications Universitaires, Edition n°4556,(2013).
- [5] Juang, R. S., Wu, F. C., & Tseng, R. L. (1997). The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions. *Environmental Technology*, 18(5), 525–531.
- [6] M. Daoud, O. Benturki,« Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile ». *Revue des Energies Renouvelables Siennr Ghardaïa*, 14 ,155-62,(2014).

---

---

# **Chapitre I : Les colorants synthétiques**

---

## **I.1.Introduction**

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [1].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [2].

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [3].

## **I.2. Historique des colorants**

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux, minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé, et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Le succès d'un colorant est lié à plusieurs facteurs tels que son prix de revient, sa gamme de couleurs, sa bonne tenue en application, sa facilité de mise en œuvre avec une bonne reproductibilité, sa force tinctoriale, etc. Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. La production mondiale de colorants est d'environ 700 000 t par an [4].

William Henry Perkin était le premier avoir synthétisé un colorant (la quinine) dans un but médical. Cela a favorisé l'industrie de synthèse des colorants industriels [5].

## **I.3. Généralités sur les colorants**

### **I.3.1. Définition**

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétique, le textile etc..... [6]. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une

affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [7].

Le tableau I.1 donne les principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques.

**Tableau I.1:** Principaux groupements chromophores et autochromes des colorants organiques

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

### I.3.2. Utilisation et application des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [8]:

- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice) ;

- Dans l'imprimerie (encre, papier) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction ;
- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration) ;
- Du bâtiment, du transport, textiles à usage médical... ;
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

#### I.4. Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [9].

##### I.4.1. Selon leur origine [10]

- **Colorant naturelle** : ce sont des extraits de plantes ou des animaux.
- **Colorant artificiel** : fabriquer par l'homme avec la présence d'une toxicité.

##### I.4.2. Classification chimique

###### I.4.2.1. Les Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore  $N=N$ . Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono azoïques, diazoïques et poly azoïques. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants [11].

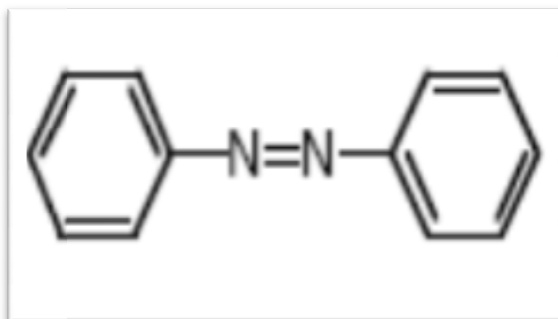


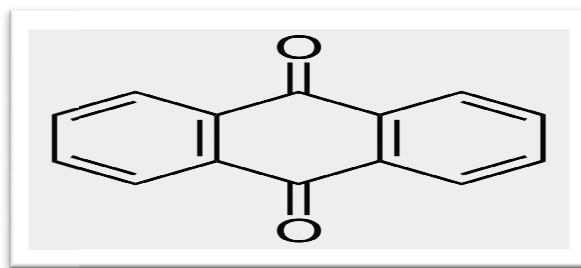
Figure I.1 : formule développée du colorant azoïque.

### I.4.2.2. Les Colorants anthraquinoniques

C'est la deuxième catégorie la plus importante de colorants. Contrairement aux colorants azoïques, qui n'ont pas de contrepartie Naturelle, tous les principaux colorants rouges naturels étaient anthraquinoniques. Les colorants anthraquinoniques ont une anthraquinone comme base et le groupe carbonyle ( $>C=O$ ) en tant que chromophore. Ils sont basés sur la 9,10-anthraquinone, qui est essentiellement incolore.

Pour produire des colorants utiles pour le commerce, des groupes fortement donneurs d'électrons tels que le groupe amino ou le groupe hydroxyle sont introduits dans une ou plusieurs des quatre positions  $\alpha$  (1, 4, 5, et 8)

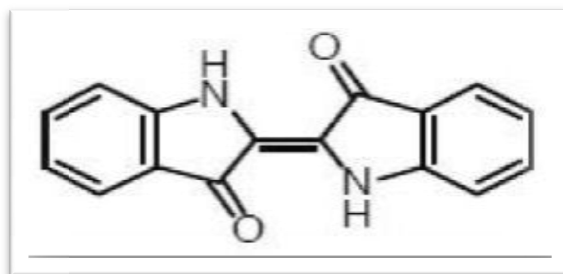
Les principaux avantages de colorants anthraquinoniques, leur bonne solidité, leur brillance, et notamment, leur bonne résistance à la lumière, mais leur importance a diminué en raison de leur faible rapport coût-efficacité [12].



**Figure I.2** : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.

### I.4.2.3. Les Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [13, 14].



**Figure I.3** : structure chimique des colorants indigoïdes [14]

#### I.4.2.4. Les colorants xanthines

Sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [15].

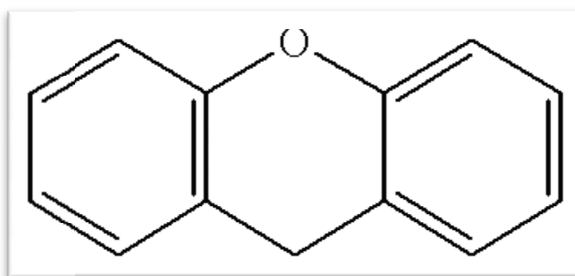


Figure I.4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

#### I.4.2.5. Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt ...etc.) [16].

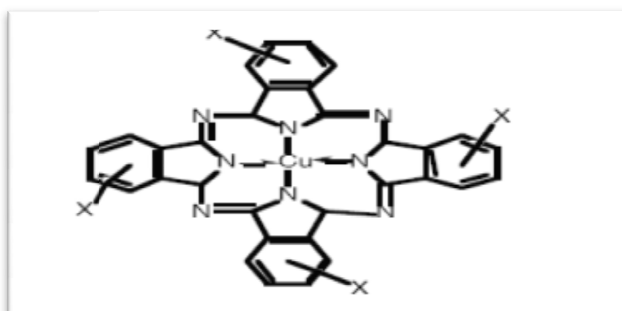
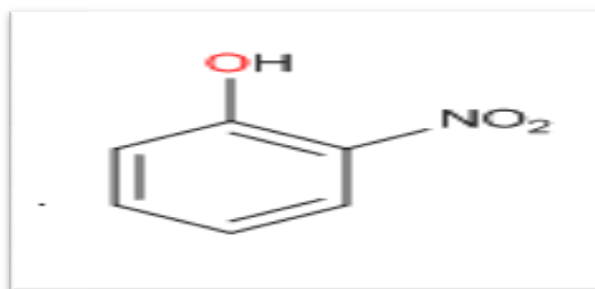


Figure I.5: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.

#### I.4.2.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limités en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupe aminé) [17].

Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun.



**Figure I.6:** Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosée [17].

#### I.4.3. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles [18] :

- **Les colorants de cuve:** sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction. La teinture se termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale.
- **Les colorants directs:** sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement attirées par les charges des fibres.
- **Les colorants à mordants:** sont des colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- **Les colorants réactifs :** ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine.
- **Les colorants développés ou azoïques:** ils sont insolubles, appelés aussi colorants au naphthol.
- **Les colorants dispersés :** appelés aussi plastosolubles.
- **Les colorants acides ou anioniques:** très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylate. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles.

- **Les colorants basiques ou cationiques:** c'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.

## **I.5. Toxicité et impact sur l'environnement**

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700.000 tonnes / an, dont 140.000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [19,20]. Ces rejets, composés de composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et traces de métaux, sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

### **I.5.1. Toxicité**

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [21]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [19, 21, 22].

Il a été ainsi établi que la dégradation du colorant « Bleu direct 14 », qui est un colorant azoïque, par une bactérie de la peau humaine était cancérigène [23] et que 13 colorants dérivés du diazo benzène possèdent une activité antifongique [24]. Une étude effectuée sur les différents colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques [19].

L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [21, 25,26].

### **I.5.2. Danger environnemental:**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau. L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. On a évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture [27].

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

#### **I.5.2.1. Dangers évidents**

- **Eutrophisation** : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable.
- **Sous-oxygénation** : La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique contenue dans les rejets par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### I.5.2.2. Dangers à long terme

- **Persistence:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique.
- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
- **Sous-produits de chloration (SPD):** Le chlore utilisé pour éliminer les micro-organismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/l. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

## I.6. Procédés de traitements des colorants

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 chimiques et physico chimique :

### I.6.1. Procédés physicochimiques

#### I.6.1.1. Coagulation-précipitation

Cette technique permet l'élimination des colorants par coagulation-floculation décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels  $Fe^{3+}$  ou  $Al^{3+}$  [28]. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération (floculation) en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zêta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tel que l'épichlorhydrine di méthyl amine.

### **I.6.1.2. Echange d'ions**

L'échange d'ions est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aux effluents contenant des colorants [29].

## **I.6.2. Procédés chimiques**

### **I.6.2.1. Procédés d'oxydation classique**

- **L'hypochlorite de sodium**

L'hypochlorite de sodium (NaOCl) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit [30], notamment par la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

- **L'ozone**

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité, l'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables [31].

- **Le peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer [30]. Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

### **I.6.2.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)**

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces

méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde[31].

- **Procédé d'oxydation avancée chimique : réaction de Fenton**

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes [30].

- **Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressant, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques [32].

- **Procédés d'oxydation avancée photochimique**

La photo dégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène, ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles [31].

### **I.6.3. Procédés physiques**

- **Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers

Une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméant purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques, mais l'osmose inverse reste la plus répandue [33].

- **Adsorption sur charbon actif**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur [34], mais il reste très onéreux. Des recherches ont opté pour valoriser ou utiliser certaines matières naturelles (argile, sciure, écorce et farine de bois...) moins onéreuses pour l'élimination des colorants par adsorption [35].

### **I.7. Conclusion**

La présence des colorants dans les effluents domestiques et industriels constitue l'une des pollutions les plus visibles des eaux. Plusieurs techniques sont mises en œuvre pour le traitement de ces rejets selon leur nature et leur tonnage telles que l'adsorption sur charbon actif, le traitement par coagulation et les procédés d'oxydation avancés.

### Références Bibliographie

- [1] J.A. Moore. « Chimie organique moderne, travaux pratiques ». Thèse de Doctorat Université de Delaware, traduit par Colette et A Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto. Masson, (1975).
- [2] K. Mehdjoubi, M. Belmimouni, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités ». Mémoire de DEUA Chimie, Université de Tlemcen, (2010).
- [3] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Edi science International, Paris, 2000, P 110.
- [4] R. Perrin, R. Scharef, J. P, Chimie Industrielle. Tome2. Edition Masson, Paris, (1995).
- [5] A.Robert, Charvat and Associates, Inc. Cleveland, Ohio : coloring of plastics,(2004).
- [6] Daniel FUES, ' COLORANTS ', EncyclopédieUniversalis , consulté le 6 mars 2021. URL:<https://www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/>
- [7] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture ettechnique, (1999).
- [8] F. Bahria , Mezioud ,« Adsorption de différents colorants sur différents types de biomasses ». Mémoire de Master. Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Ecole Nationale Polytechnique (2017).
- [9] M. Chouat, F. laboubi,« Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif », Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, (Juin 2013).
- [10] S. Ouchene, S. Merakchi. « Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur un géo matériau », Mémoire de Master, Université L'arbi Ben M'hidi Oum El-bouaghi (2019).
- [11] Bauer C., Jacques P., Kalt A., J. Photochemie. Photobiologie. (2001).
- [12] Z. Meçabih, S. Kaci mi, B. Bouchikhi, Revue des Sciences de l'Eau, 19 (1) (2006).
- [13] L. Amalric, Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res.30 (1996), pages (1137-1142).
- [14] J.P. Chen, L. Wang, chemosphere 54 (2004), P (397-404).
- [15] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques », Thèse de doctorat, université de Marne-laVallée, (2004).

- [16] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté ». Thèse de doctorat, université Ibn Zohr. Agadir, Maroc (2008).
- [17] S. Chetioui, « Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de Synthèse », Mémoire Magister, Université Mentouri Constantine (2010).
- [18] A. Djouher, « Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel », Mémoire de Master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2018).
- [19] H. Zollinger., Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments (1987).
- [20] P.Cooper, Colour in dye house effluent, the society of dyers and colorists, (1995).
- [21] Iarc, World Health Organization International Agency for research on cancer (1982).
- [22] Epa, Integrated Risk Information System, Azobenzene (1998).
- [23] Platzek T., Lang C., Grohmann G., Gi US., Baltes W., J. Human (1999).
- [24] Oros G, Cserhati T, Forgacs E., J. Fresenius Environ Bull (2001).
- [25] Combes, R.D., Haveland-Smith, R.B. J. Mutation Research, Amsterdam, (1982).
- [26] Brown M.A., Devito S.C., Critical review in Environ. Sc. And Techn (1993).
- [27] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G.Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent.JSDC, 1998, 114, 38-41.
- [28] M. Madani, « Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants(charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite) », MémoireMaster, Université Mohamed Khaider – Biskra (2014).
- [29] I. Kabdsali, M. Gurel, O. Tunay, « Characterization and treatment of textile printing wastewaters ». Environmental Technology ,21 (2000)1147-1155.
- [30] T. Robinson, G. Mcmulian, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of Dayes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bio resourcetechnology, 77 (2001) 247-255.
- [31] T. A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.
- [32] R. Anliker, Ecotoxicology of dyestuffs—a joint effort by industry. Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol.3 (1), 59-74, (1979).

[33] Chung, K. T., Fulk, G. E., & Andrews, A. W. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. *Applied and Environmental Microbiologie*, Vol.42(4), 641-648, (1981).

[34] N. Merzoug, « Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques », Mémoire Magister, Université de Souk Ahras (2013).

[35] R. Djebar, « Etude de ladécoloration du (BM) en milieu hétérogène et Homogène », Mémoire Master, Université Badji Mokhtar Annaba, (2019).

---

---

# **Chapitre II :Phénomène d'adsorption**

---

## II.1. Introduction

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt de molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant) [1].

L'adsorption dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [2].

Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Ils sont soit de nature organique (végétal ou animal), soit de nature minérale, et sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les procédés de traitements des eaux sont l'argile, le charbon actif, le gel de silice, l'alumine et les tamis moléculaire [3].

## II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, de nature physique ou chimique se déroule à l'interface adsorbat/adsorbant, les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène qui se fait assez rapidement et en aboutissant à un équilibre entre la substance adsorbée et celle restante en solution. L'équilibre dépend de la concentration du soluté et de la surface du corps adsorbant. Ce phénomène s'applique à toutes les substances dissoutes qu'elles soient ionisées ou pas et à toutes les surfaces solides. L'accès à la surface d'adsorbant se fait toujours par diffusion moléculaire dans les pores [4].

L'interprétation de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales [5]:

- Les quantités adsorbées à l'équilibre, formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par l'étude cinétique.
- Les propriétés des molécules adsorbées en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution.

## II.3. Types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les force qui maintiennent les particules sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption :

### II.3.1. Adsorption physique (Physisorption)

Elle se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van Der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par [6] :

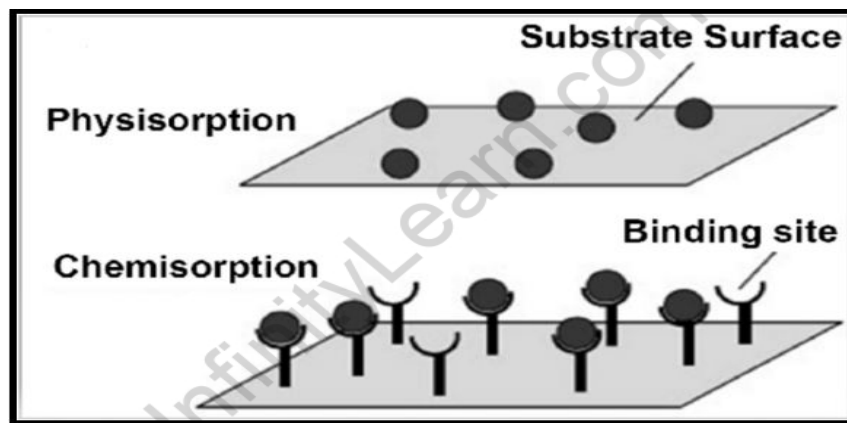
- La rapidité dans l'établissement d'équilibre (dépendant de la température, concentration et pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécification.

### II.3.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par [7]:

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

L'adsorption chimique se fait en une couche mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbé et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.



**Figure II.1** : phénomène d'adsorption chimique et physique [6].

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et chimique (Tableau II.1) [8] :

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

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

#### II.4. Domaine d'application de l'adsorption

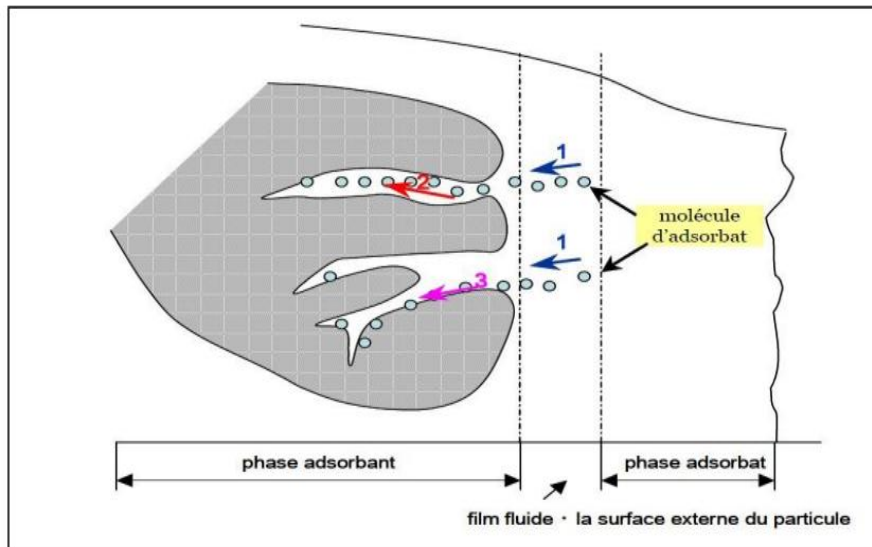
L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [9] :

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

#### II.5. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : C -à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure II.2) [10].

- 1- **Transfert de masse externe (diffusion externe)** qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- 2- **Transfert de masse interne** dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- 3- **Diffusion de surface** : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.



**Figure II.2:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [10].

## II.6. Cinétique d'adsorption

La vitesse de réaction aboutissant à l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbât en phase liquide et l'adsorbât fixé sur le solide, dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants se fixent sur le matériau mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât.

La quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant ( $q$ ) à la concentration restant en phase fluide après obtention de l'équilibre d'adsorption ( $C_e$ ). Chaque point d'une isotherme est obtenu expérimentalement avec la formule suivante :

$$q_e = (c_0 - c_e) \frac{V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Où

$q_e$  : Capacité d'adsorption du support ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$C_0$  : Concentration initiale du substrat ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à  $t = 0$ ;

$C_e$  : Concentration du substrat ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption (à l'équilibre);

$V$  : Volume de la solution (litre);

$m$  : Masse du support (g).

### II.6.1. Cinétique de premier ordre (Modèle Langrange)

Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité adsorbée à cet instant ( $q_t$ ).

L'expression de décrivant le modèle cinétique du premier ordre est donnée par l'équation suivante [11, 12,13]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.2})$$

Où :

$K_1$ : Constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$q_e$  : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

$q_t$  : Quantité d'adsorption à l'instant  $t$  (mg/g).

L'équation (II.2) permet la détermination de la constante de vitesse d'adsorption des solutés.

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial et l'instant  $t$ .

L'intégration de l'équation donne:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log } q_t - \frac{K_1}{2.303} \cdot t \quad (\text{II.3})$$

### II.6.2. Cinétique de second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption et permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergies faible [11, 12, 13].

Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

Où :

$k_2$  : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

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

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

L'intégration de l'équation (II.4) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{II.5})$$

### II.6.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le modèle de la diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire est représentée par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} \times t^{\frac{1}{2}} \text{ (II.6)}$$

Où :

$K_{int}$  : La constante de la diffusion intra particule en (mg/g min<sup>1/2</sup>).

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

### II.7. Facteur influençant l'adsorption

Un grand nombre de facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus de l'adsorption du soluté en phase liquide. Parmi eux, on distingue les facteurs liés au :

#### II.7.1. Température

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique) [14].

#### II.7.2. Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [15].

#### II.7.3. Surface spécifique

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption [15].

### II.7.4. Solubilité de l'adsorbat

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. L'adsorption augmente avec la diminution de la solubilité des composés adsorbés [16].

### II.7.5. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [17].

### II.7.6. Structure moléculaire de l'adsorbat

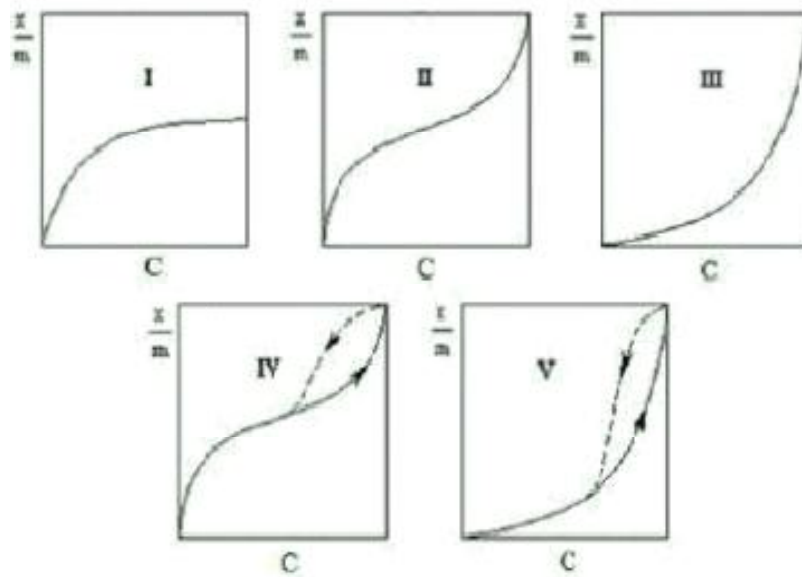
Plus la structure moléculaire des particules à fixer est importante, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles, ce qui fait diminuer le nombre de site libres pour les autres molécules [18].

### II.8. Les Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Les isothermes d'adsorption représentent les quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la concentration du soluté à une température donnée (Figure I1.3).

On distingue cinq types d'isotherme [5].



**Figure I0.3:** Différents types d'isothermes d'adsorption[5].

- Les isothermes de **type I** sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes de **type II et III** sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- Une isotherme de **type IV** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- Une isotherme de **type V** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide étant faible[19].

## **II.9.Modèles d'isothermes d'adsorption**

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume [19].

### **II.9.1. Modèle de Langmuir**

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes [12]:

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant ;
- Tous les sites sont identiques ;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule (couche monomoléculaire) ;
- Absence d'interaction entre les sites adjacents ;
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Dans ce fait, l'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$q = q_m \times [K \times C_e / (1 + K \times C_e)] \quad (\text{II.7})$$

Où :

$q$  : la quantité adsorbée est liée à la capacité maximale ;

$q_m$ : la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche ;

$K$  : la constante de l'équilibre d'adsorption (L/ mg) ;

$C_e$  : la concentration de la substance adsorbée à l'équilibre (mg/L) ;

La linéarisation de cette fonction par passage aux inverses donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.8})$$

En portant  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{q_m \cdot K}$  et d'ordonnée à l'origine :

$\frac{1}{q_m}$  ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristiques de l'équilibre  $q_m$  et  $K$ .

### II.9.2. Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour décrire le phénomène d'adsorption des composés organiques sur le charbon actif [12]. L'isotherme est décrite par l'équation empirique (II.9) suivante:

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

Où :

$q_e$ : quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g) ;

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L)

$K_f$  : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant ;

$1/n$  : l'affinité du soluté pour l'adsorbant ; constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques ( $n < 1$ ).

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

$$\ln q_e = \ln k + 1/n \cdot \ln C_e \quad (\text{II.10})$$

En traçant  $\ln q$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à

L'origine Ln K.

### II.9.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin est décrit par l'équation suivante [20]:

$$q_e = \frac{R \times T}{b_T} * \ln(K_T * C_e) \quad (\text{II.11})$$

Avec :

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$ : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) ;,

R : constante universelle de gaz parfaits ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ;

T : température absolue (K) ;

$b_T$ : variation de l'énergie d'adsorption ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) ;

$K_T$ : constante d'équilibre de Temkin ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

### II.9.4 Modèle d'Elovich

Ce modèle suppose que le nom des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption (c'est-à-dire : adsorption a multicouches). Il est décrit par l'équation :

$$q_e/q_m = KE \times \exp \times (q_e/q_m) \quad (\text{II.12})$$

Avec :

KE : la constante d'équilibre d'Elovich (l/mg).

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

Ces valeurs peuvent être calculées en traçant la courbe :  $\ln(q_e/q_m)$  en fonction de  $q_e$  [21].

### II.9.5 Isotherme B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches[22]. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone inter faciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées.

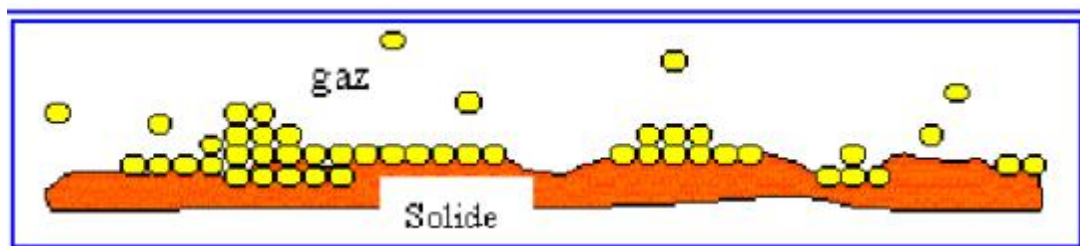


Figure II.4: Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de la concentration  $C_s$  de saturation. L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes.

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante:

$$C/(C_s - C) (X/m) = 1/A.X_0 + A-1/AX_0(C/C_s) \quad (\text{II.13})$$

Où :

$C_s$  : concentration de saturation, en (mg/l);

$X_0$ : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A: constante déterminée empiriquement.

## II.9. Conclusion

Le procédé d'adsorption est une technique bien connue aujourd'hui. On dispose de nombreux outils pour modéliser avec précision les équilibres isothermes et les transferts de matière, en corps pur et en mélange. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption.

### Références Bibliographie

- [1] D. Leinekugel-le-cocq, « Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1(2004).
- [2] N. Barka, « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse de doctorat, Université ibn zohrAgadir, (2008).
- [3] D. Jung, K. Namgoo, K. Wang, G.S. Seoung, H. K. « Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths ». Chemical Eng, Journal 137 (2008) 244–250.
- [4] M.Hillel , « 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).
- [5] S.Aziri, « étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants », Thèse de Magister, Université Tizi-Ouzou, (2012).
- [6] :B. Necib, « Elimination d'un colorant Basique en solution aqueuse par une Bentonite purifiée », Mémoire de Master, Université Badji Mokhtar Annaba, (2019).
- [7] C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck.Nature 359(1992)710
- [8] A. Khalfaoui, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, (2012).
- [9] S. Lakhache., « Adsorption de Blue Méthylène sur des argiles brute et sodée », Mémoire de Master, Université Saïda, (2017).
- [10] R, Cherraye, « Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant », Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, (2012).
- [11] F. Edeline, « l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ». Edition cebedoc, Lavoisier, (2002).
- [12]: Robel L, Opération unitaire (Adsorption), Technique d'ingénieur ; J2. J2730, (1989).
- [13]: S. Meski,« Etude de la rétention de métaux lourds sur les apatites : Modélisation du procédé de sorption et de l'élaboration des apatites par les plans d'expériences », Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie (2012).

- [14] C. Cardot., « Les traitements de l'eau procédés physicochimiques et biologiques, cours et problèmes résolus », Génie de l'environnement, Edition Ellipses,(1999).
- [15] F. Bouchemal, S. Achour, « Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain », (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss, Journal n° 6, 81-89, Université de Biskra, (2007).
- [16] M. babane, Elsevier, paris, (2000).
- [17] F. Boudraham, H. Amirouche, « étude du procédé d'adsorption du phénol sur le charbon actif préparé à partir du marc de café et modélisation par plans d'expériences », Mémoire de fin d'études, (2004).
- [18] M. Sekrifa, « étude comparative de la capacité d'absorption du charbon active du noyau des dattes », Thèse magister, Annaba (2000).
- [19] I. Trifi, Marzouk, « Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée », Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, (2012).
- [20] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez, « Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng ». J. 211-212 (2012)310-317
- [21] O. Sid Ahmed, « étude de l'élimination du phénol, par adsorption sur un charbon actif », Mémoire d'Ingénieur d'état, Université Jijel, (2011).
- [22] N. Bougdah, « Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la Bentonite », Mémoire de magister, Université Skikda (2007).

---

---

# **Chapitre III : Charbon Actif**

---

### III.1. Introduction

Ces derniers temps, l'utilisation du charbon actif est très fréquente à cause de ces multiples avantages dans les différents domaines surtout dans le domaine de traitement des eaux et l'environnement ; des nombreuses rénovations ont été obtenus au niveau de la fabrication et la régénération du charbon actif ce qui lui rendre un matériau très demander et utiliser dans plusieurs secteurs.

Des différents procédés ont été adopté pour l'utilisation du charbon actif soit comme adsorbant ou bien comme une base dans des produit pharmaceutique, cosmétique, industriels; dans ce contexte dans au cours de notre premier chapitre nous rappellerons quelques généralités sur le charbon actif et le procédé d'adsorption ; nous allons parler également sur les multiples types d'adsorption ensuite on va présenter les différents modèles d'adsorption et par la fin on va citer les applications de charbon actif dans le domaine de l'adsorption[1].

### III.2.Définition

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [2].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des méso pores de différents diamètres [3].

### III.3.Historique

Le charbon actif est utilisé depuis longtemps pour ses propriétés épuratoires dans le traitement de l'eau ou des gaz.

- 2000 ans avant JC : Utilisation par les médecins égyptiens ;
- 1773 : Utilisation pour la purification des gaz ;
- 1785 : Utilisation pour la décoloration des liquides ;
- 1914 : Utilisation pour les masques à gaz ;
- 1924 : Utilisation pour l'élimination des goûts et des odeurs ;
- 1960 : Utilisation pour l'élimination du chlore ;
- 1970 : Utilisation comme adsorbant ;
- 1976 : Utilisation comme support biologique.

Pendant les guerres, le charbon actif a été développé pour le traitement des gaz toxiques. Après la seconde guerre mondiale, le milieu industriel s'est intéressé à ce matériau. Plus tard, l'apparition des micropolluants dans les eaux a nécessité de nouvelles techniques de traitements.

La capacité du charbon actif à retenir des molécules à faible concentration convenait parfaitement. La banalisation de son utilisation est due à l'augmentation de la quantité de pesticides présents dans les eaux et à la législation de plus en plus stricte. Néanmoins la connaissance de ce matériau reste partielle [4].

#### **III.4. Différents formes de charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG) et extrude.

##### **III.4.1. Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100  $\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [5].



**Figure III.1:** Charbon actif en poudre [5].

##### **III.4.2. Charbon actif en grain (CAG)**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre (1 mm), un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [5].



**Figure III.2 :** Charbon actif en grain [5].

#### **III.4.3. Charbon actif extrudé**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [5].



**Figure III.3:** charbon actif en extrudé [5].

#### **III.5. Procédé de fabrication du charbon actif**

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.4). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de calcination (carbonisation) et activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif :

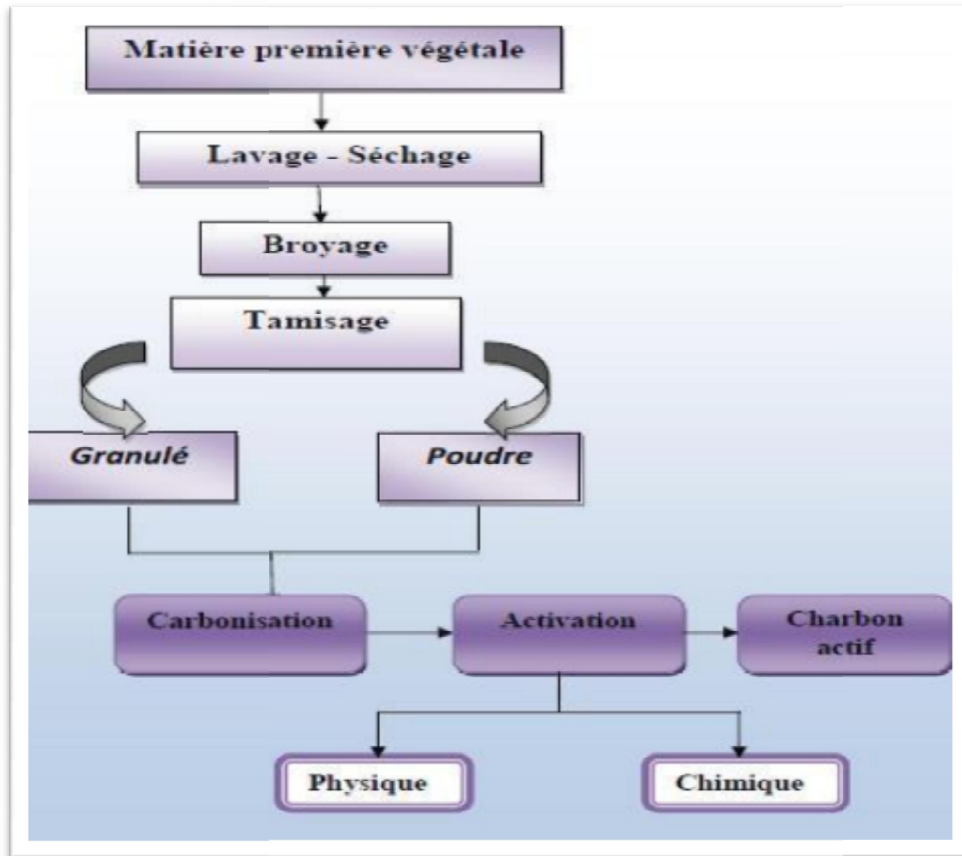


Figure III.4 : Les étapes de fabrication du charbon actif [6].

### III.5.1. Carbonisation (ou la pyrolyse)

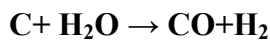
La carbonisation (ou la pyrolyse) La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 600°C. Cette étape permet l'élimination d'une partie des hétéro éléments (oxygène, hydrogène et azote) sous forme de gaz, ainsi que la formation préliminaire d'une structure poreuse (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ ). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation [7].

### III.5.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

### ▪ L'activation physique

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750- 1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par la réaction [8]:



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels », ce qui développe la microporosité[9].

### ▪ L'activation chimique

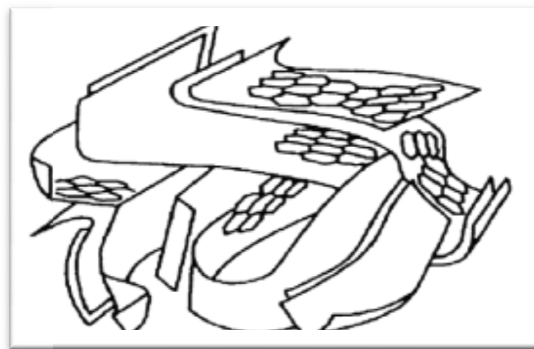
Est un procédé d'obtention du charbon actif. Elle consiste à imprégner le matériau de départ à partir d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou hydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C, lavé et séché [10].

## III.6. Propriétés de charbon actif

### III.6.1. Propriétés physiques

#### III.6.1.1. Structure du charbon actif

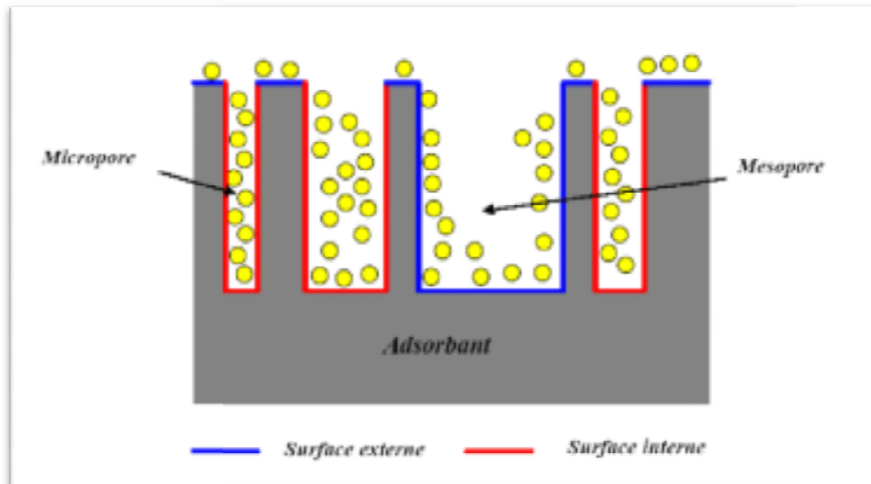
Un charbon actif est constitué d'un agencement désordonné de microcristaux de tailles variables (5 à 150 Å). Chaque microcristal est constitué par un empilement irrégulier de 5 à 20 feuillets distants de 3,6 Å. La présence d'hétéroatomes conduit suivant le mode de fabrication du charbon actif à la formation de groupements fonctionnels sur les arêtes des microcristaux [11].



**Figure III.5:** Structure d'un charbon actif [11].

### III.6.1.2. La surface spécifique (air massique)

La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre  $2700 \text{ m}^2/\text{g}$  [11]. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant.



**Figure III.6 :** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [12].

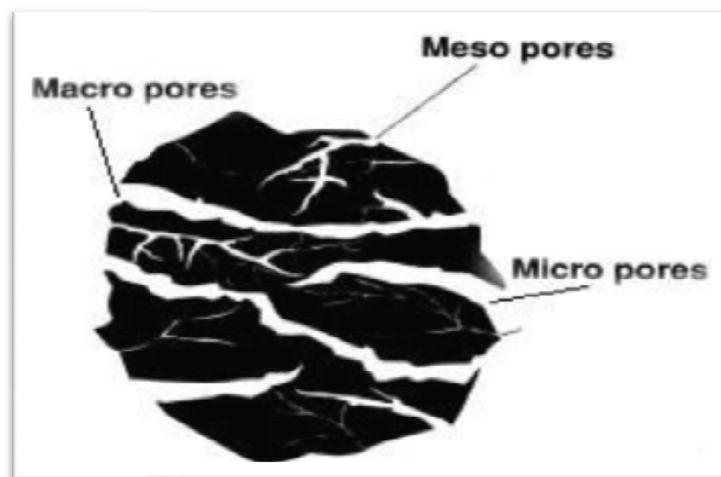
- **La surface interne** est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.
  - **La surface externe** est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [12].

### III.6.1.3. La porosité

Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories :

**Tableau III.1** : Classification de porosité [11].

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

**Figure III.7** : Structure poreuse de charbon actif [11].

### III.6.2. Propriété Chimique

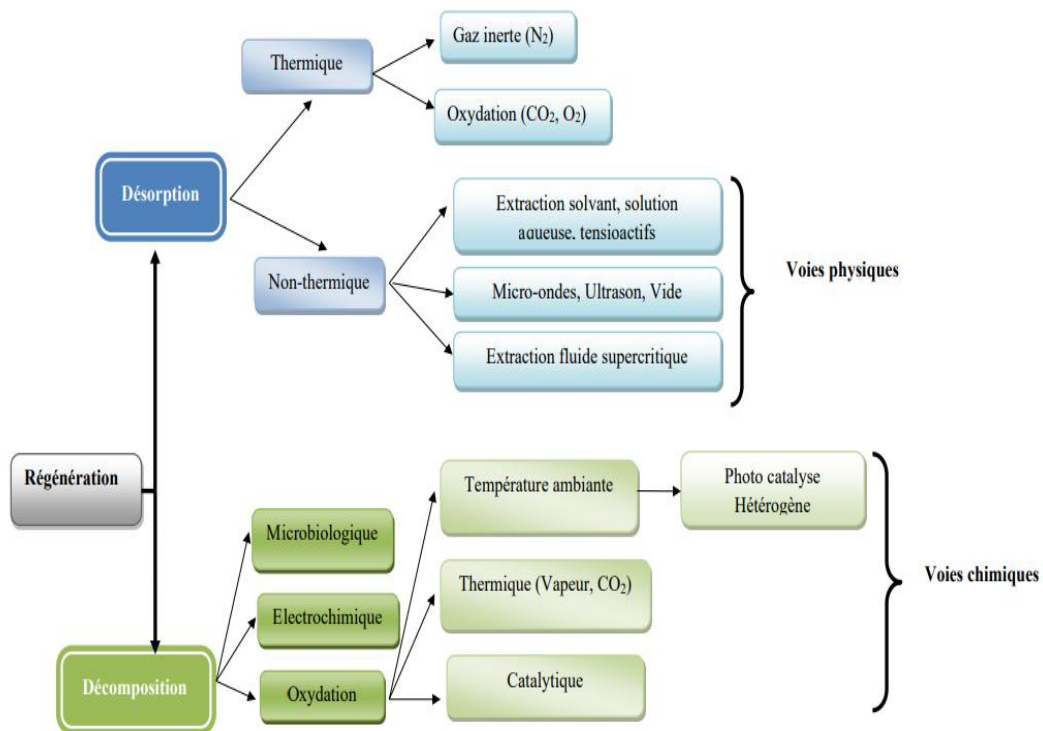
Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [13].

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- **Les charbons de type L** qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile
- **Les charbons de type H** au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.

### III.7. Régénération du charbon actif

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle. D'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée. Il faut donc penser à régénérer le matériau absorbant saturé pour le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. La régénération, appelée aussi réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle peut se faire par plusieurs méthodes [14].



**Figure III.8:** Les voies de régénération des charbons actifs [15].

#### III.7.1. Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement absorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon [16].

### **III.7.2. Régénération thermique**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages: très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électrique réduit ces pertes [17].

### **III.7.3. Régénération chimique**

Procédé utilisant un solvant à une température de 100 °C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [18].

### **III.7.4. Régénération biologique**

Elle utilise la capacité épuratoire de la vie microbienne installée à l'intérieur du charbon. Il faut noter que les microorganismes ne peuvent réaliser que les fonctions pour lesquelles ils ont été génétiquement programmés et ne sont généralement aptes à dégrader qu'un seul type de polluant. De plus, l'activité de ces organismes vivants est fortement dépendante des conditions opératoires (température, pH, présence d'oxygène dissous, de minéraux ...) et est limitée en présence de polluants peu biodégradables [19]. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.

## **III.8. Utilisation de charbon actif**

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines[21] :

### **III.8.1. Filtration**

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques ;
- Décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial ;
- Masques à gaz ;
- Filtres à cigarettes ;
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine) ;
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux) ;
- Système de filtration pour aquarium

### **III.8.2. Industrie**

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

### **III.8.3. Alimentation**

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini. Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire.

### **III.9. Conclusion**

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbone à structure poreuse, ayant subi une préparation particulière, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température.

La biomasse est le terme utilisé pour décrire l'ensemble des êtres vivants (végétal ou animal). Elle peut être employée comme combustible solide, ou être convertie en formes liquides ou gazeuses pour la production de l'électricité, de la chaleur, des produits chimiques ou des carburants. La biomasse lignocellulosique (Les déchets agricoles) représente une des ressources renouvelables les plus abondantes sur terre. L'homme, pendant des milliers d'années, à exploité la biomasse pour extraire de l'énergie.

Le charbon actif végétal est obtenu par pyrolyse de différents composés : noix de coco, noyaux de fruits, bois. Par le processus de carbonisation qui se réalise à température élevée en absence de l'oxygène et la présence d'un flux de gaz inerte, ce processus est suivi d'une activation en présence d'un agent actif pour que la surface d'adsorption du charbon soit augmentée.

### Références Bibliographie

- [1] D.Hamachi, M. Sakhraoui, « Etude théorique d'élimination des colorants par adsorption sur charbon actif », Mémoire Master, Université A. M. oulhadj – Bouira, (2021).
- [2] J. Omlin, L. Chesaux, « Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2010).
- [3] N. Yahiaoui, « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite charbon actif », Mémoire Magister, Université de Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, (2012).
- [4] C. Daines et B. Bozkaya, « Elimination de la Matière Organique dans les Concentrât Membranaires », Anjou Recherche, (Juillet 2008), p 23.
- [5] M.E. Flentje, D.G. Hager. Reevaluation of granular-carbon filters for taste and odor control. J. Am. Water Works Assoc. 56 (1964) 191.
- [7] T. Wigmans ; Carbon, 27, 13, (1989).
- [8] K. Chikhi, « Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia », Master Académique, Université Kasdi-Merbah -Ouargla, (2013).
- [9] Khalfaoui A, « Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane », Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine, (2012).
- [10] H.Boukrah, « Etude comparative adsorption des ions plomb sur déférents adsorbants », Mémoire de magister, Université du 20 août 1955 Skikda, (2008).
- [11] N. CHAOUCH, « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées », Thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, (2014).
- [12] N. Bouziane, « Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre », Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [13] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.
- [14] W. Degrémont, Treatment Handbook/Mémento Techniques de l'eau, in, Lavoisier SAS, Paris, 2005.

[15] Marianne, M. «Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire », Thèse de doctorat, Université de Perpignan Via Domitia, (2015).

[16] <https://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-regeneration.htm>.

[17] I. BenHamed, « Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération insitu d'un charbon actif par oxydation catalytique », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2015).

[18] KANIA N,« Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau», Thèse de Doctorat, Université d'Artois, (2010).

---

---

**Chapitre IV : Adsorption de  
méthyle orange sur les  
coquelles d'œuf et charbon  
activé**

---

### IV.1. Introduction

Ce travail est réalisé au laboratoire pédagogique de département génie des procédés dans l'université 20 aout 1955 Skikda, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption du méthyle orange en solution aqueuse sur le charbon actif synthétisé à partir des coquilles d'œuf.

### IV.2. Adsorbat et adsorbant

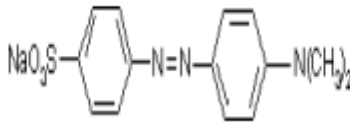
#### IV.2.1 Adsorbat

Le méthyle orange (MO) autrement appelé Hélianthine ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé) [1].

Leur couleur est étroitement liée à leur structure : tous comportent des chromophores conjugués [2].

Les propriétés physico-chimiques de méthyle orange sont présentées dans le tableau ci-dessous:

**Tableau IV.1:** Propriétés physico-chimique du colorant azoïque méthyle orange [3].

<b>Nom</b>	Sodium;4-[[4- (diméthylamino)phényl] diazenyl]benzenesulfonate
<b>Structure</b>	
<b>Nom chimique</b>	L'orange de méthyle; 547-58-0; Orange III; Gold Orange; Eniamethyl Orange; Hélianthine
<b>Formule moléculaire</b>	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
<b>Masse molaire</b>	327,334 g/mol
<b>Pka</b>	3,39
<b><math>\lambda_{\max}</math></b>	A pH acide $\lambda_{\max}$ = 505 nm A pH basique $\lambda_{\max}$ = 465 nm



**Figure IV.1:** Le méthyle orange en poudre.

#### **IV.2.2. Adsorbant**

L'adsorbant utilisé est la coquille d'œuf est un biominéral qui protège l'embryon au cours de son développement. Elle se forme dans l'utérus des poules et est constituée majoritairement de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et une faible proportion de matrice organique. La formation de la coquille requiert de grandes quantités de calcium et de bicarbonates dont le résultat de transports trans-épithéliaux importants dans l'endothélium utérin [4].



**Figure IV.2 :** La coquille d'œuf .

La coquille, compartiment le plus externe de l'œuf, assure la protection de l'embryon contre les agressions extérieures, pèse environ 6g et elle est constituée essentiellement de cristaux de carbonates de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) recouverts d'une cuticule organique, cette coquille renferme 1,6% d'eau et 3,3% de protéines qui constituent sa trame, la partie minérale (95,1%) est essentiellement composée de carbonates de calcium (93,6% de l'ensemble) sous forme de calcite, les autres sels présents sont du carbonate de magnésium et du phosphate tricalcique [5, 6].

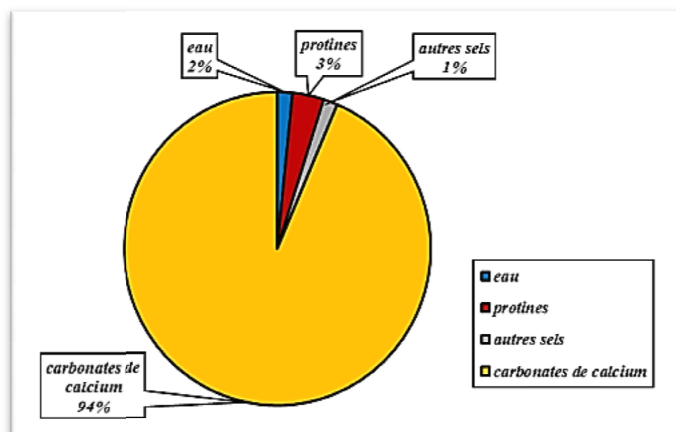


Figure IV.3 : Composition de coquille d'œuf.

Le tableau IV.2 montre quelques autres propriétés physicochimiques des coquilles d'œufs.

Tableau IV.2: Propriétés physicochimiques de la coquille d'œuf [7].

Paramètres	Valeur
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	2,47
PH	8.3
Capacité d'échange cationique (m <sub>eq</sub> /100g)	9.52
Porosité des particules (µm)	0.0162
Volume total des pores (Cm <sup>3</sup> /g)	0.0065
Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	3.23
La matière organique (%)	5.36
Carbone organique (%)	3.11

#### IV.2.2.1. Etapes de la préparation de la poudre de coquilles d'œufs

Les coquilles d'œuf marron, sont les matières premières utilisées dans cette étude, La préparation de ces matières premières comprend les étapes suivantes: lavage, séchage, broyage et tamisage.

- **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 coquille d'œuf.

- **Séchage** : A la fin du lavage, les échantillons sont égouttés puis séchés à température ambiante pendant 24 heures.
- **Broyage** : Le broyage a été réalisé pour fragmenter la coquille d'œuf à des petites particules (poudre).
- **Tamisage** : Dans cette étape, on doit tamiser les échantillons obtenus après le broyage on utilise un tamis à maille très petite pour obtenir la poudre.

La figure suivant représente la poudre de coquilles d'œufs de poule :



**Figure IV.4** : La coquille d'œuf en poudre brute.

#### **IV.2.2.2. Préparation d'un charbon actif à partir des coquilles d'œufs**

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Les coquilles d'œuf brut étaient placées dans des creusets et la mise en place ont été maintenue dans un four électrique à température 400°C pendant 1h, en l'absence d'air ils ont été retiré et conservé dans un dessiccateur pour les laisser refroidir et séché. Le charbon obtenu après la pyrolyse est broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre.



(a)

(b)

**Figure IV.5 :** La coquille d'œuf dans un four à moufle(a) Poudre de charbon activé (b)

### **IV.3. Matériels, appareillage et Produit utilisé**

#### **IV.3.1. Les produits utilisés**

- Méthyle orange ;
- Charbon actif (brut) ;
- Charbon actif ;
- Eau distillée.

#### **IV.3.2. Matériels et appareillage**

##### **IV.3.2.1. Matériels**

- Fiole jaugée (1L), (500mL) ;
- Bicher (500ML) ;
- Verre de montre ;
- Tube à essai (10mL) ;
- Barreau magnétique ;
- Les seringues ;
- Éprouvette graduée ;
- Tube à essai ;

### IV.3.2.2. Les appareillages

- Spectrophotométrie UV-Visible ;
- Agitateur Jar Test ;
- Balance analytique ;
- Four à moëlle .

### IV.4. Etude d'adsorption de méthyle orange

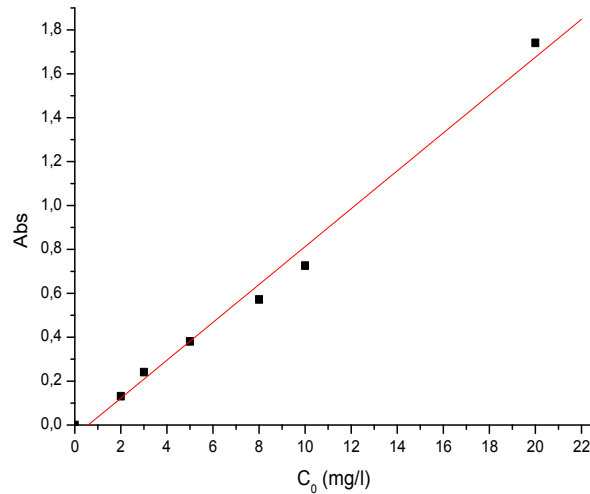
#### IV.4.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage de méthyle orange

Nous avons réalisé, par spectrophotomètres UV-visible, la courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration de méthyle orange dans la phase aqueuse. A partir de la solution mère, on prépare des étalons avec des concentrations connues 1 mg/l; 2 mg/l, 5 mg/l; 10 mg/l et 15 mg/l.



**Figure IV.6 :** Préparation de la solution mère et les solutions filles méthyleorange.

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure suivante :



**Figure IV.7:** La courbe d'étalonnage du méthyle orange.

#### IV.4.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Le temps d'équilibre est le temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbat-adsorbant s'établisse. Il correspond donc à une adsorption maximale qui se traduit une diminution de la concentration de l'adsorbat.

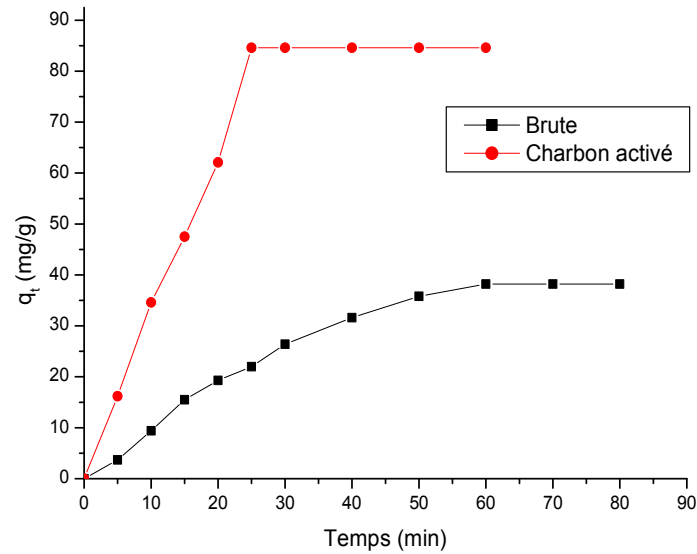
- **Mode opératoire**

Le but de l'étude est de déterminer le temps maximal d'agitation correspondant à un rendement maximal.

Pour la détermination du temps de contact nécessaire, on introduit un volume de 500 ml de la solution du méthyle orange à une concentration connue. Ensuite, on introduit une masse du support solide adsorbant (coquille d'œuf brute ou charbon actif). La température étant ambiante, le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse de 200 tr/mn.

A l'aide d'une seringue, on effectue des prélèvements de la solution en fonction du temps pour déterminer à chaque fois la concentration en colorant jusqu'à obtention d'une concentration constante.

Les résultats obtenus apparaissent sur la figure suivante :



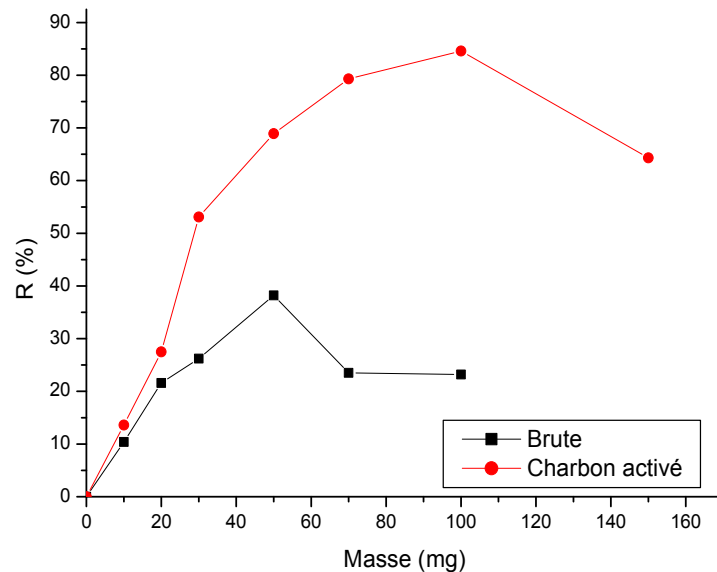
**Figure IV.8:** Influence du temps de contact sur la quantité adsorbée du méthyle orange.

- **Résultats et commentaires**

La figure IV.8 représente les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbée à la fois sur les coquilles d'œufs brute ou charbon actif en fonction du temps. On remarque que la quantité adsorbée augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption au bout de 60 minutes pour les coquilles d'œufs brute et 25 minutes pour le charbon actif.

#### **IV.4.3. Influence de la masse de l'adsorbant**

L'effet de la masse initiale du charbon actif et le coquille d'œufs brut et charbon actif a été étudiée à une concentration initiale 5mg/l pour méthyle orange, nous varions la masse de l'adsorbant comme suit: 10 mg, 20 mg, 30 mg, 70 mg, 100mg et 150 mg a une température ambiante, puis agiter pendant 25 min pour le charbon actif et 60 min pour les coquilles d'œufs brute. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :



**Figure IV.9:** Influence de la masse de coquilles d'œufs brute et charbon actif sur le rendement d'adsorption de méthyle orange.

- **Résultats et commentaires**

D'après la figure IV.9 on remarque que le rendement d'adsorption du méthyle orange augmente avec la masse de coquilles d'œuf brute et charbon actif utilisées jusqu'à un maximum d'efficacité à partir de 70 mg pour les coquilles d'œuf brute et 100 mg pour le charbon actif.

Le charbon actif donne un rendement meilleur qui peut atteindre les 84,6 % alors que l'adsorption du méthyle orange sur les coquilles d'œufs brute peut aller au-delà de 23,5 %.

#### **IV.4.4. Influence de la concentration initiale**

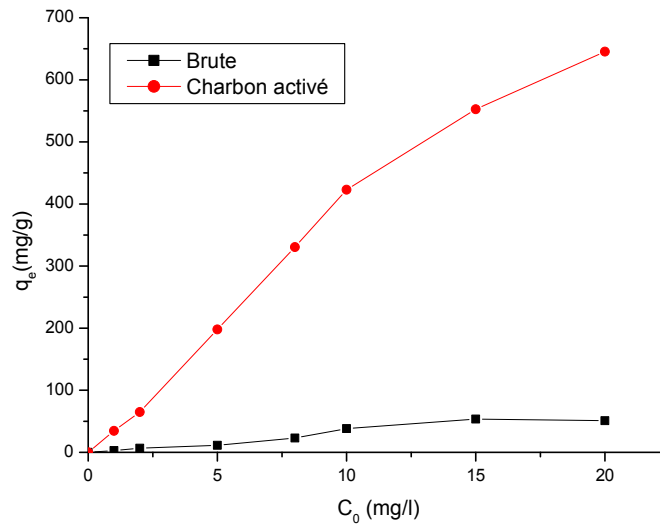
Cette étude est menée afin de déterminer les quantités adsorbées de méthyle orange fixées par l'adsorbât depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre dynamique.

- **Mode opératoire**

Dans cette partie, on étudie l'effet de la concentration initiale du colorant méthyle orange sur la quantité adsorbée (mg/g) par les coquilles d'œuf brute et charbon actif.

On prend 500 ml de solutions aqueuses avec des concentrations différentes de méthyle orange (1 ; 2 ; 5 ; 8 ; 15 et 20mg/l). On y introduit une quantité d'adsorbant (les coquilles d'œuf brute et charbon actif) et on fait agitation.

On effectue des prélèvements et on mesure la concentration à l'équilibre ( $C_e$ ) à différentes reprises. Les résultats sont portés sur la figure suivante



**Figure IV.10:** Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.

- **Résultat et commentaires**

La figure IV.10 représente l'évolution de la quantité adsorbée de méthyle orange en fonction de concentration initiale; on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de méthyle orange.

#### **IV.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption**

Dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption, plusieurs modèles sont donnés dans la littérature. Nous avons testé particulièrement trois modèles cinétiques pour analyser nos résultats expérimentaux : le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo- second-ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire.

#### IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{K_1}{2.303} \times t \quad (\text{IV.1})$$

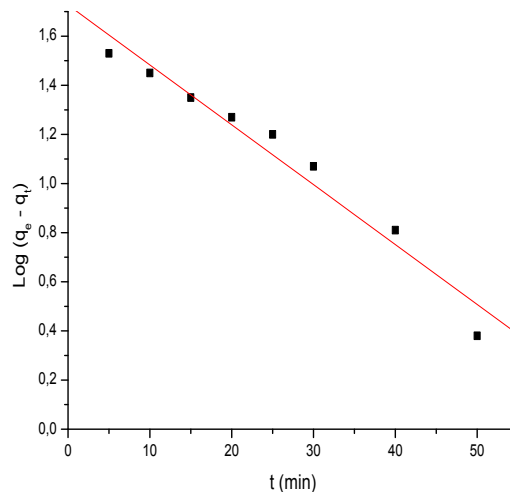
Où :

$K_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre;

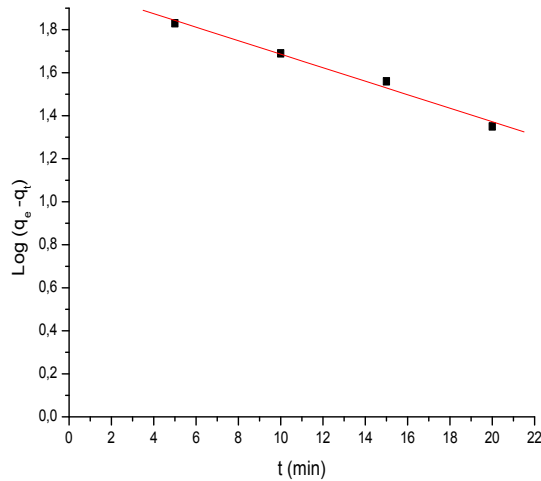
$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$ ;

$q_e$  : la capacité d'adsorption à l'équilibre;

La modélisation de la cinétique d'adsorption du méthyle orange par le modèle de pseudo premier ordre est présentée sur les figures suivantes :



**Figure IV.11:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur coquilles d'œufs brute par le modèle pseudo-premier-ordre.



**Figure IV.12:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur charbon activé par le modèle pseudo-premier-ordre.

#### IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

Le modèle de pseudo-deuxième-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau.

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

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

Où :

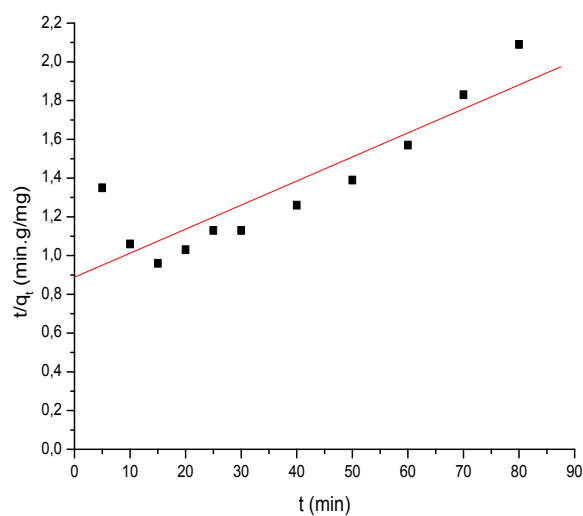
$k_2$  : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre;

$q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

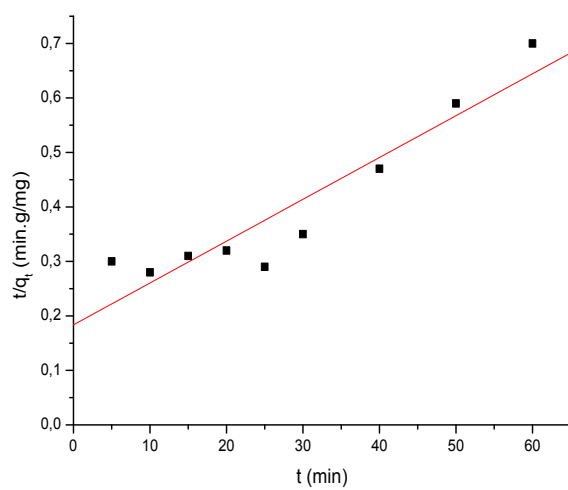
$q_t$  : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min) ;

Nous avons donnés sur la figure suivante la modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange par les modèles de pseudo-deuxième-ordre:



**Figure IV.13:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur coquilles d'œufs brute par le modèle pseudo-deuxième-ordre.



**Figure IV.14:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon activé par le modèle pseudo-deuxième-ordre.

### IV.5.3. Diffusion intra-particulaire

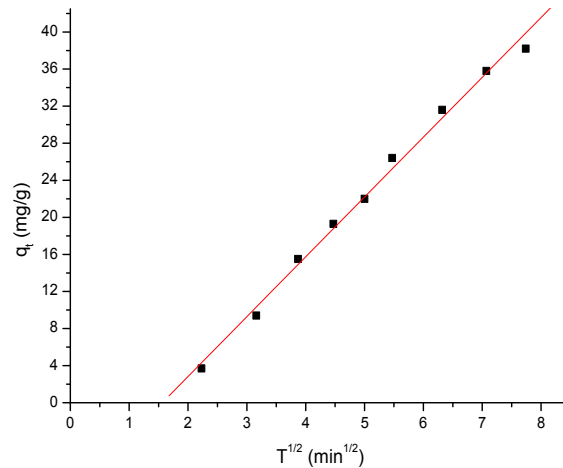
Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par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

$$q_e = K_{\text{Int}} \cdot t^{1/2} + C \text{ (IV.3)}$$

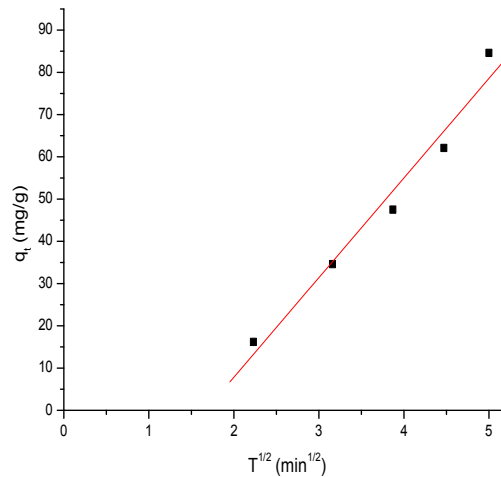
Où:

$k_{\text{int}}$ : la constante de la diffusion intra-particule en (mg /g min<sup>1/2</sup>).

La constante  $k_{\text{int}}$  est déduite de la pente (B) de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.



**Figure IV.15:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur coquille d'œufs brute par le modèle diffusion intra-particulaire.



**Figure IV.16:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon activé par le modèle diffusion intra-particulaire.

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier-ordre, de deuxième ordre et diffusion intra-particulaire obtenus pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau suivant:

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

	$q_e$ (mg/g) exp	Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre			Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre			diffusion intra-particulaire		
		$q_e$ cal (mg/g)	R	$K_1$ (min <sup>-1</sup> )	$q_e$ cal (mg/g)	R	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$K_{int}$	C	R
Brute	<b>38.2</b>	53.29	0.979	0.056	80.58	0.878	$1.73 \cdot 10^{-4}$	6.45	-10.08	0.996
Charbon actif	<b>84.6</b>	100	0.993	0.072	130.20	0.937	$3.21 \cdot 10^{-4}$	23.58	-39.34	0.985

D'après les résultats dans le tableau IV.3, on remarque clairement que les valeurs des coefficients de corrélations de modèle pseudo premier ordre plus élevé par rapport pseudo deuxième ordre pour les coquilles d'œuf brute et le charbon actif.

Nous remarquons aussi que les valeurs de  $q_e$  calculé pour le modèle du premier ordre est le plus fiable pour l'adsorption du méthyle orange sur les coquilles d'œuf brute et le charbon actif.

Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur les coquilles d'œuf brute et le charbon actif est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre.

Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire du charbon actif est supérieurs à celles les coquilles d'œuf brute pour l'adsorption de méthyle orange. Avec des coefficients de corrélation relativement élevés, en général de 0,99 pour les deux adsorbants, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores.

#### **IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour chacun des deux supports utilisés. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir et Freundlich.

##### **IV.6.1. 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, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies: L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{IV.4})$$

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 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

$q_e$ : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg. g<sup>-1</sup>);

$C_e$ : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>);

$q_{\max}$ : Capacité d'adsorption à la saturation (mg. g<sup>-1</sup>) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

$K_L$  : constante d'équilibre de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>);

Pour avoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation  $R_L$  défini par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{IV.6})$$

Où:

$C_0$  est la concentration initiale (mg/g) ;

$K_L$  la constante de Langmuir (L/mg) ;

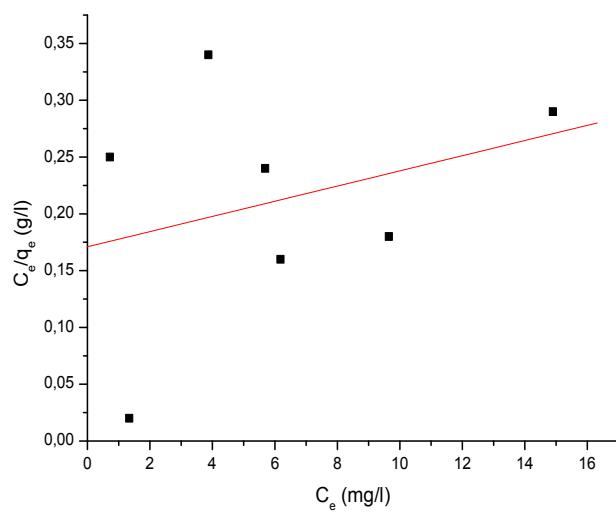
$R_L > 1$  indique que l'adsorption est défavorable.

$R_L = 1$  indique que l'adsorption est favorable.

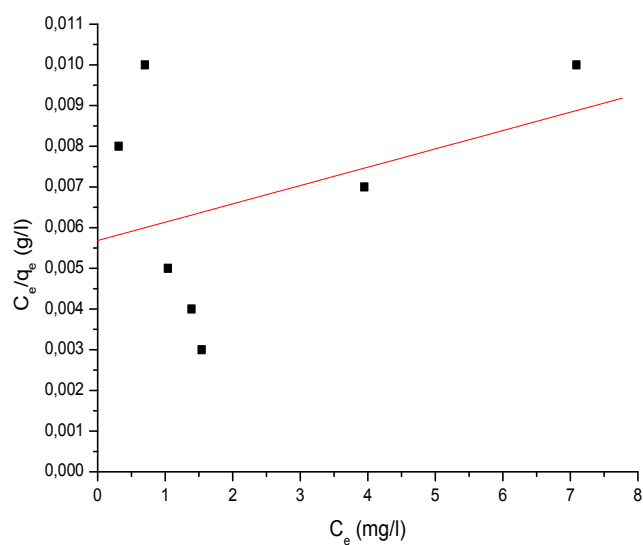
$R_L = 0$  indique que l'adsorption est irréversible

$1 > R_L > 0$  indique que l'adsorption est favorable.

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



**Figure IV.17 :** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles d'œufs selon le modèle de Langmuir



**Figure IV.18 :** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé selon le modèle de Langmuir

### IV.6.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité.

Sa formule empirique est:

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (IV.7)$$

Avec

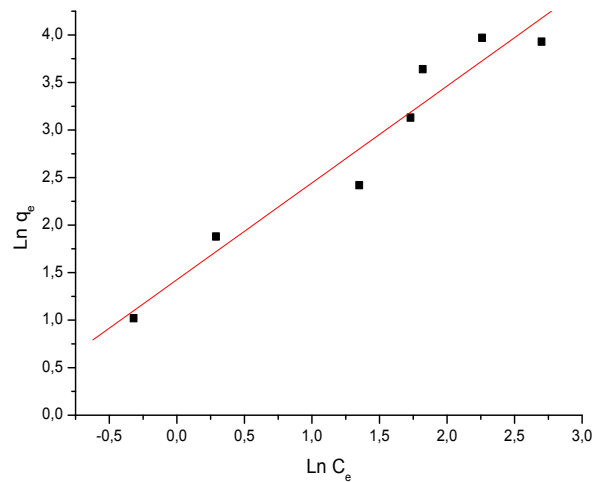
$K_F$  et  $n$  des constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption.

Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire:

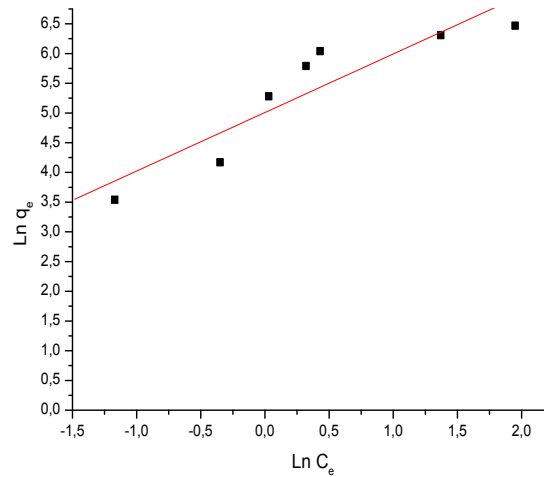
$$\ln q_e = \ln k_F \times \frac{1}{n} C_e \quad (IV.8)$$

C'est une droite de pente  $\frac{1}{n}$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln q_e$

Nous avons donné sur les figures suivantes la modélisation des isothermes d'adsorption de méthyl orange par le modèle de Freundlich:



**Figure IV.19:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles d'œufs brute selon le modèle de Freundlich.



**Figure IV.20:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon activé Selon le modèle de Freundlich.

Les paramètres d'isotherme de Langmuir et Freundlich pour les deux adsorbants sont regroupés dans le tableau suivant:

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

	Langmuir				Freundlich		
	$q_m(\text{mg/g})$	$R_L$	$K_L$	R	$1/n_f$	$K_F$	R
Brute	149.7	0.96-0.46	0.039	0.316	1.01	4.15	0.971
Charbon actif	2219.89	0.92-0.29	0.079	0.387	0.98	149.66	0.916

Le tableau IV.4 présente les formes linéarités des modèles appliqués aux données expérimentales obtenues.

Ces données ont été bien ajustées par le modèle isotherme de Freundlich avec  $R= 0.97$  pour les coquelles d'œufs brute et  $R= 0.91$  pour charbon activé. Donc, on dit que le modèle de Freundlich présente un coefficient de corrélation R meilleur que celui du modèle de Langmuir pour les deux adsorbants, ceci indique que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption que celle de Langmuir.

Les valeurs calculées de  $R_L$  sont inférieures à 1, nous pouvons considérer que l'adsorption de méthyle orange est favorable selon le modèle de Langmuir.

La valeur de  $1/n$  pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 ( $0 < 1/n < 1$ ) indique une adsorption est favorable pour le méthyle orange sur les coquilles d'œuf et le charbon actif selon le modèle de Freundlich.

### Références Bibliographie

- [1] O. Khelifi, « Adsorption du méthyle orange sur un biosorbant à base de noyaux de mangue ». Larhyss Journal. n°36.pp. 145-156 (2014).
- [2] Migot, J.L. (2017). Livres de Chimie Organique, Editions Hermann, 456p.
- [3] N. Alaounia, « Dégradation photo catalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachloro phénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode solgel », Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar Annaba (2009).
- [4] V.Jonchère, « Identification de gène et de protéine de l'utérus impliqués dans le transfert minéral, la calcification de la coquille et la protection antimicrobienne de l'œuf de poule ». Thèse de doctorat en Sciences de la vie (2010).
- [5] B. Bonhomme, « Étude de la contamination des milieux internes de l'œuf par salmonella sérotype enteritidis », Thèse de Doctorat vétérinaire, Ecole Nationale Vétérinaire d'Alfort, France, (2003), p. 65, 68.
- [6] Méthyle orange, dictionnaire, Academic dictionaries and Encyclopedias
- [7] Zulfikar, A.Mariske E.D., Djajanti S.D. « Adsorption of lignosulfonate compounds using powdered eggshell », Songklanakarin J.Sci.Technol.31034 (3), 309- 316 (2012).

---

---

# Conclusion Générale

---

## Conclusion générale

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de l'élimination du méthyle d'orange sur un charbon actif à base de coquilles d'œuf par l'adsorption.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'adsorption de méthyle orange sur les coquilles d'œuf brute et charbon actif, modéliser les isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption des résultats d'adsorption.

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

- Le temps d'équilibre est atteint au bout de 25 min et 60 min pour le charbon activé et les coquilles d'œufs brute, respectivement.
- Le rendement d'adsorption du méthyle orange augmente avec la masse de coquilles d'œuf brute et charbon actif utilisées jusqu'à un maximum d'efficacité à partir de 70 mg pour les coquilles d'œuf brute et 100 mg pour le charbon actif.
- La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de méthyle orange sur les coquilles d'œufs brute et charbon activé.
- La cinétique d'adsorption du méthyle orange sur les coquilles d'œufs brute et charbon activé est parfaitement décrite par le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.
- Les valeurs calculées de  $R_L$  sont inférieures à 1, nous pouvons considérer que l'adsorption est favorable selon le modèle de Langmuir.
- Les valeurs de  $1/n$  sont inférieures à 1 et supérieures à 0 ( $n$  supérieure à 1) cette valeur indique que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

En résumé, l'adsorption du méthyle d'orange sur charbon actif à base de coquille d'œuf est un procédé d'avenir. Il s'agit d'un moyen écologique et économique pour traiter des solutions contenant des colorants.

Dans le monde scientifique, les recherches avancent avec des résultats concluants. Cependant, aucun système d'adsorption par charbon actif est utilisé que ce soit en industrie ou dans les stations de traitement d'eau.

En perspective, il sera très intéressant de :

- ✓ Améliorer les performances d'adsorption de charbon actif.
- ✓ Tester l'efficacité de ce charbon actif sur d'autres colorants.