



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE 20 AOUT 1955 SKIKDA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

# Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

## Etude d'adsorption d'un colorant sur un charbon actif issu d'un déchet végétal

Soutenu le 08 /07/2023

Réalisé par :

- BOUTAGHANE Nour Elhouda
- BOUSSIOUF Amine
- RAMDANE Yasmine

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

## Résumé

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux pollués en particulier, nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élimination d'un colorant synthétique (Méthyle orange) par adsorption sur les Résidus de thé. Nous avons utilisé ce dernier, une fois comme un adsorbant brut, et autre fois comme un support pour préparer un charbon actif.

L'étude de l'influence des quelques paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant et le temps de contact donne des résultats promoteurs.

**Mots clés :** Eaux pollués, colorant synthétique, adsorption, résidus de thé.

## ملخص

من أجل المساهمة في حماية البيئة بشكل عام، ومعالجة المياه الملوثة على وجه الخصوص، كنا مهتمين في هذه الدراسة بالقضاء على صبغة اصطناعية (الميثيل البرتقالي) عن طريق الامتزاز على بقايا الشاي. استخدمنا هذه الأخيرة مرة كمادة امتزاز خام، وأحياناً أخرى كدعامة لإعداد الكربون المنشط.

دراسة تأثير بعض العوامل على قدرة الامتزاز، نعني: التركيز الأولي، كتلة المادة الامتزازية وزمن التلامس أعطت نتائج مشجعة. **الكلمات المفتاحية:** مياه ملوثة، صبغة اصطناعية، امتزاز، بقايا الشاي.

## Abstract

In order to contribute to environmental protection in general, and the treatment of polluted water in particular, we were interested in this study to eliminate an artificial dye (methyl orange) by adsorption on tea residue. We used the latter once as a raw adsorption material, and other times as a support for the preparation of activated carbon.

Studying the effect of some factors on the adsorption capacity, namely initial concentration, mass of adsorbent and contact time, gave encouraging results.

**Key words:** polluted water, synthetic dye, adsorption, tea residue.

# Remerciement

*Tout d'abord, Nous voudrions présenter nos remerciements à notre encadreur « DR, BOUGDAH Nabil » Nous voudrions également lui témoigner notre gratitude pour sa patience, son soutien et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait « Mme CHAIB Nadjla , Mme, MEKHALIF Faiza & CHEKROUD Hassina » en étant membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous profonds remerciement a nos chers parents pour leur patience et leur soutien indéfectible qui nous avons été plus qu'indispensables.*



# Dédicace

Je dédie ce travail

A mes parents.

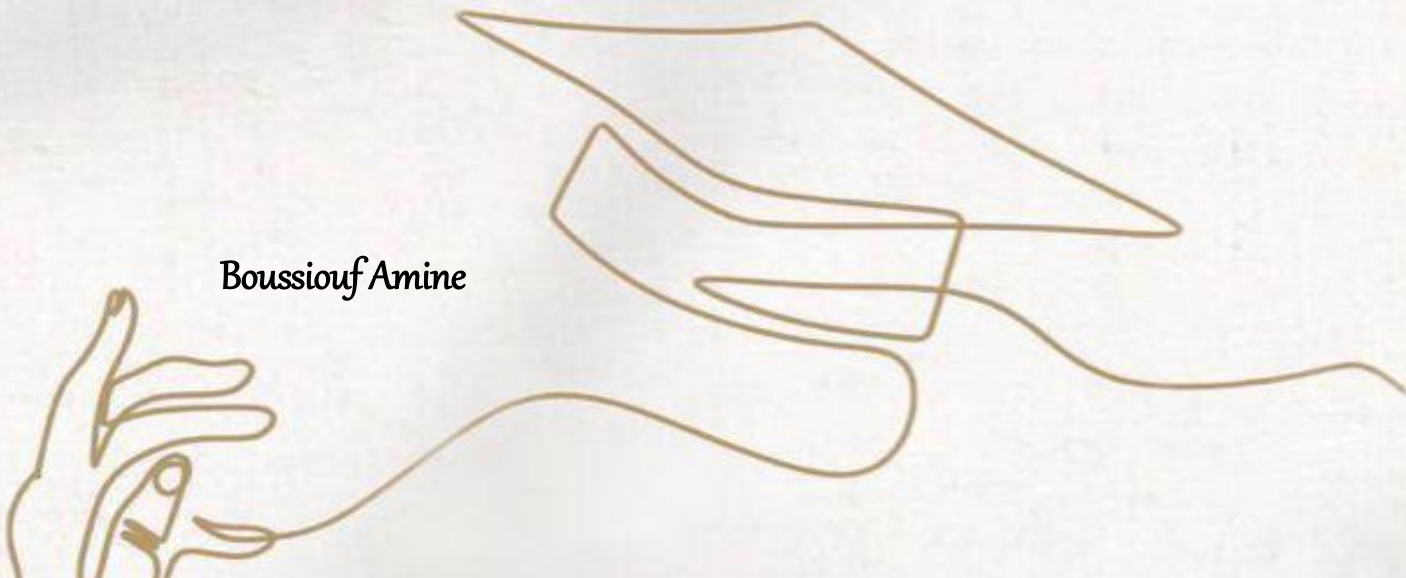
A mes sœurs, et mon frère.

Et toute la famille « **Boussiouf** ».

A mes amis.

A mes binômes de ce travail « **Maissa** » et « **Yasmine** ».

**Boussiouf Amine**



# Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère mère « **Hassina** », qui a consacré toute sa vie à notre éducation.

A mon cher père « **Noureddine** », pour le gout à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.

A mes frères, « **Amar** » ma force et mon bonheur et sa fiancée « **Khawla** », « **Oussama** » qui est toujours là à mes côtés, « **Yasser** » le poussin de la famille.

A ma meilleure cousine « **Nawel** » mais aussi ma grande sœur que j'aime très fort.

A mon cousin « **Youcef** » qui est un grand frère pour moi.

A ma chère tante « **Fella** », et toute la famille « **Boutaghane** ».

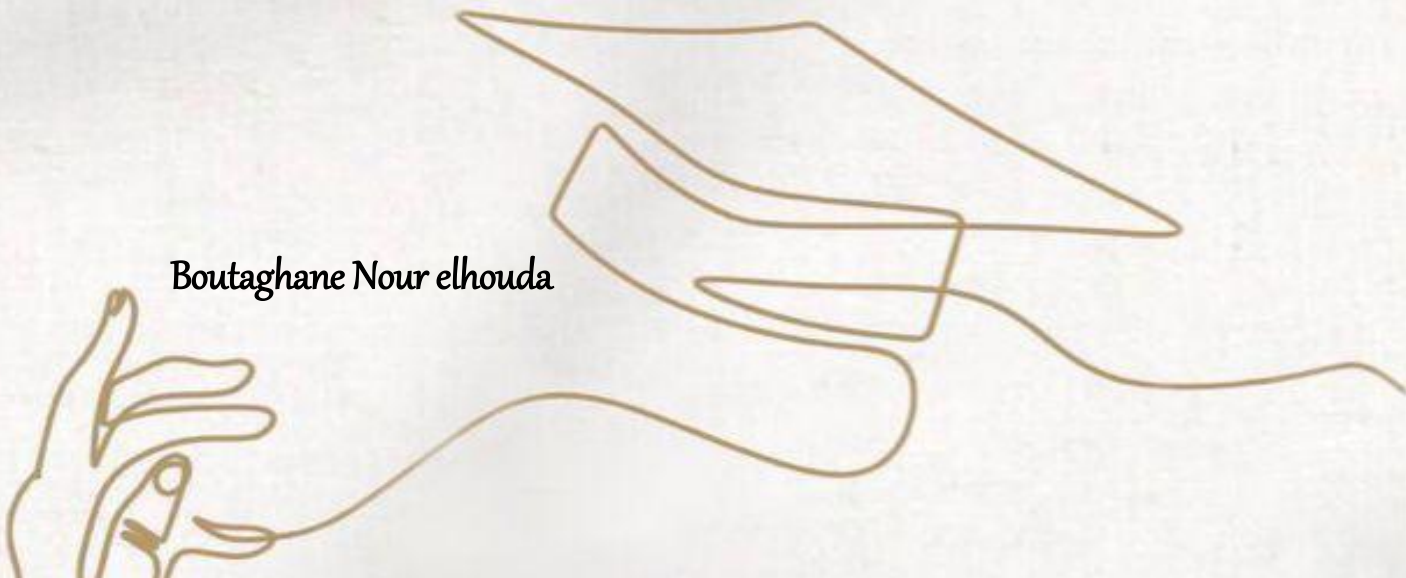
A mon oncle « **Aziz** » et sa femme « **Soraya** » que j'aime énormément.

A mes amies d'enfance, « **Nani** » une sœur d'autre mère, « **Aya** » qui m'a aidée dans les moments difficiles.

A mes chères copines « **Yasmine** », « **Ines** », « **Rayane** », « **Milly** », « **Mouna** ».

A mes binômes de ce travail « **Amine** » et « **Yasmine** ».

**Boutaghane Nour elhouda**



# Dédicace

Je dédie ce travail

A ma chère mère « **linda** », qui a consacré toute sa vie à notre éducation.

A mon cher père « **madjid** », pour le goût à l'effort qu'il a suscité en moi, de par sa rigueur.

A mes frères, « **adem** » ma force et « **nazim** », « **ayoub** » qui est toujours là à mes côtés.

A ma meilleure sœur « **rayane** » que j'aime très fort.

A ma chère tante « **rachida** », et toute la famille « **ramdane** »

A mes amies d'enfance, « **manel** » une sœur d'autre mère, « **rihem** » qui m'a aidée dans les moments difficiles

A mes chères amis « **rami** », « **inés** », « **lotfi** », « **hacene** », « **dounia** ».

A mes binômes de ce travail « **maissa** » et « **amine** ».

Ramdane yassamine



## Table de matières

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicaces</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Introduction générale</b> .....	1

## PARTIE THEORIQUE

### Chapitre I : Généralité sur les colorants et leurs impacts sur l'environnement

I.1. Introduction.....	3
I.2. Généralité.....	3
I.3. Utilisation et application des colorants.....	4
I.4. Classification des colorants.....	5
I.4.1. Classification chimique.....	5
I.4.1.1. Les colorants azoïques.....	5
I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	5
I.4.1.3. Les colorants indigoïdes.....	6
I.4.1.4. Les colorants xanthènes.....	6
I.4.1.5. Les phtalocyanines.....	7
I.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	7
I.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes.....	7
I.4.2. Classification tinctoriale.....	8
I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques.....	8
I.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques.....	8
I.4.2.3. Les colorants de cuve.....	8
I.4.2.4. Les colorants directs.....	9
I.4.2.5. Les colorants à mordant.....	9
I.4.2.6. Les colorants réactifs.....	10
I.4.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles.....	10
I.4.2.8. Les colorants dispersés.....	11
I.5. Les colorants et leur impact sur l'environnement.....	11

I.5.1. Les dangers évidents.....	11
I.5.2. Les dangers à long terme.....	12
I.6. Législation sur l'environnement.....	13
I.7. Procédés de traitement de colorants.....	13
I.7.1. Méthodes biologique.....	13
I.7.2. Méthodes physiques.....	14
I.7.3. Méthodes chimiques.....	15
I.8. Conclusion.....	16

## **Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et les adsorbants**

II.1. Introduction.....	19
II.2. Définition de l'adsorption .....	19
II.3. Types d'adsorption .....	19
II.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) .....	19
II.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption) .....	19
II.4. Description du mécanisme d'adsorption .....	20
II.4.1. La diffusion externe.....	21
II.4.2. La diffusion interne.....	21
II.4.3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant .....	21
II.4.4. L'adsorption .....	21
II.5. Facteurs influençant l'adsorption .....	21
II.5.1. Caractéristiques de l'adsorbat .....	21
II.5.1.1. Taille des molécules .....	21
II.5.1.2. Solubilité .....	21
II.5.1.3. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée .....	21
II.5.1.4. Orientation des molécules.....	22
II.5.1.5. Masse moléculaire de l'adsorbat.....	22
II.5.2. Caractéristiques de l'adsorbant .....	22
II.5.2.1. Surface spécifique .....	22
II.5.2.2. Polarité de l'adsorbant .....	22
II.5.2.3. Structure de l'adsorbant .....	22
II.5.2.4. La masse de l'adsorbant .....	22
II.5.3. Paramètres physiques .....	22

---

II.5.3.1. pH et pKa .....	22
II.5.3.2. Température.....	23
II.6. Isothermes d'adsorption.....	23
II.6.1. Forme générale des isothermes .....	23
II.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	24
II.6.2.1. Modèle de Langmuir .....	24
II.6.2.2. Modèle de Freundlich .....	25
II.7. Cinétique d'adsorption .....	26
II.7.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre .....	27
II.7.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre .....	27
II.7.3. Diffusion intra-particulaire .....	27
II.8. Les adsorbants .....	28
II.8.1. Définition .....	28
II.8.2. Principaux types d'adsorbants .....	28
II.8.3. Les propriétés des adsorbants.....	29
II.8.3.1. Structure poreuse .....	29
II.8.3.2. La surface spécifique .....	30
II.8.4. Le charbon actif comme adsorbant .....	30
II.8.4.1. La carbonisation.....	31
II.8.4.2. L'activation .....	31
II.8.4.3. Origine des charbons actifs .....	32
II.8.4.4. Les types de charbons actifs .....	33
II.9. Le thé .....	35
II.9.1. Description .....	35
II.9.2. Variétés de thé.....	36
II.9.3. Pays producteurs .....	36
II.9.4. Reproduction .....	37
II.9.5. Chimie du thé .....	38
II.9.6. Utilisation .....	40
II.9.7. Pharmacopée .....	40
II.9.8. Ornementation .....	41
II.10. Conclusion.....	41

**PARTIE PRATIQUE****Chapitre III : Adsorption de méthyl orange sur les résidus de thé et charbon actif**

III.1. Introduction .....	42
III.2. Caractéristiques physico-chimique de l'adsorbat.....	42
III.3. La Structure de méthyle orange.....	43
III.4. Matériel requis .....	43
III.5. La préparation de charbon actif à base des résidus de thé.....	44
III.6. Adsorption du méthyle orange sur les résidus de thé et le charbon actif.....	46
III.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	46
III.6.2. L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption.....	48
III.6.3. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption .....	49
III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	50
III.7.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre.....	50
III.7.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre .....	52
III.7.3. Diffusion intra-particulaire.....	53
III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
III.8.1. Modèle de Langmuir.....	56
III.8.2. Modèle de Freundlich.....	57
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>60</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>61</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figures</b>	<b>Chapitres et Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les colorants et leurs impacts sur l'environnement</b>		
I.1	Structure d'un composé azoïque	05
I.2	Structure de la molécule anthraquinone	05
I.3	Structure de l'indigo	06
I.4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	06
I.5	Structure de phtalocynines	07
I.6	Structure du colorant triphenylmethane	08
I.7	Colorant de cuve	09
I.8	Colorant direct	09
I.9	Comportement du colorant à mordant en présence du textile	10
I.10	Colorant azoïque insoluble	10
<b>Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et les adsorbants</b>		
II.1	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	20
II.2	Forme générale d'une isotherme	24
II.3	Isotherme d'adsorption ; modèle de Langmuir	25
II.4	Isotherme d'adsorption ; modèle de Freundlich	26
II.5	Représentation schématique des différents types de pores	29
II.6	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	30
II.7	Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	32
II.8	Photo réelle du charbon actif en poudre (CAP)	33
II.9	Photo réelle du charbon actif en grain (CAG)	34
II.10	Photo réelle des feuilles, fleurs et fruit du théier	36
II.11	Répartition de la production mondiale du thé en 2017	37
II.12	Pépinière de théier en Cameroun	38
II.13	Culture de thé en République Démocratique Du Congo	38
II.14	Thé à la menthe (boisson)	40
II.15	Théier ornemental	41
<b>Chapitre III : Adsorption de méthyl orange sur les résidus de thé et charbon actif</b>		

**LISTE DES FIGURES**

III.1	Méthyle orange en poudre	42
III.2	La Structure de méthyle orange	43
III.3	Les feuilles de Thé	44
III.4	Résidu de Thé lavé (biomasse brute)	45
III.5	Charbon actif en poudre	45
III.6	Solution mère de méthyle orange	46
III.7	Agitation des deux solutions	46
III.8	Préparation des tubes	47
III.9	Influence du temps de contact sur l'adsorption	48
III.10	L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption	49
III.11	L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption	50
III.12	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (biomasse brute)	51
III.13	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (charbon actif)	51
III.14	Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre (biomasse brute)	52
III.15	Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre (charbon actif)	53
III.16	Modèle diffusion intra-particulaire (biomasse brute)	54
III.17	Modèle diffusion intra-particulaire (charbon actif)	54
III.18	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Langmuir	56
III.19	Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir	57
III.20	Isotherme d'adsorption de de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Freundlich	58
III.21	Isotherme d'adsorption de de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Freundlich	58

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableaux</b>	<b>Chapitres et Titres</b>	<b>Pages</b>
<b>Chapitre I : Généralité sur les colorants et leurs impacts sur l'environnement</b>		
I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classes par intensité croissante	<b>04</b>
I.2	Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles	<b>13</b>
<b>Chapitre II : Généralité sur l'adsorption et les adsorbants</b>		
II.1	Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique	<b>20</b>
II.2	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	<b>29</b>
II.3	Les avantages et les inconvénients du CAP	<b>34</b>
II.4	Les avantages et les inconvénients du CAG	<b>35</b>
<b>Chapitre III : Adsorption de méthyl orange sur les résidus de thé et charbon actif</b>		
III.1	Caractéristiques physiques et chimiques de méthyle orange	<b>43</b>
III.2	Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthylorange	<b>55</b>
III.3	Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich	<b>59</b>

LISTE DES ABREVIATIONS

alun : le sulfate d'aluminium  
CO: le monoxyde de carbone  
Cu : cuivre  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S : méthyle orange  
DBO : demande biochimique en oxygène  
DCO : la demande chimique en oxygène  
Df : coefficient de diffusion  
Dpp: diketopyrrolopyrrole  
SPD: sous-produits de chloration  
g/l : gramme par litre  
H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : peroxyde d'hydrogène  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique  
Kcal/mol : Kilo calories par mole  
Kf : Le coefficient de transfert  
Mg: milligramme  
mg/g : Milligramme par gramme  
MO : méthyle orange  
m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> : Mètre carré par gramme  
Ni : Lons de nickel  
nm : Nanomètre  
NO<sub>2</sub>: Dioxyde d'azote  
PT:tableau périodique des éléments  
pH : potentiel hydrogène  
qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre  
q max : quantité d'adsorption maximale  
RL : facteur de séparation  
R% : Rendement d'adsorption, en %  
THM: trihalométhane  
UV : ultraviolet  
ZnCl<sub>2</sub> : Chlorure de zinc  
µm : Micromètre

# **Introduction générale**

## Introduction générale

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète, qui représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une grave préoccupation environnementale [1].

L'activité humaine, qu'elle soit industrielle, urbaine ou agricole, produit une quantité de substances polluantes de toute nature qui sont à l'origine de différents types de pollution qui peuvent être permanentes, périodiques ou encore accidentelles ou aiguës.

L'eau est dite polluée lorsque son équilibre est modifié de façon durable par l'apport en quantité très importante des substances plus ou moins toxiques d'origine naturelle ou issues d'activités humaines [2].

L'un des importants polluants, ce sont les colorants une fois qu'ils sont dissouts dans l'eau, ils seront parfois ardues à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficilement biodégradables [1], donc peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisance pour notre environnement. Alors il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adapté comme une unité de décoloration [2].

Afin de préserver et d'améliorer la qualité des eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que : l'adsorption sur différents types de supports solides (charbon actif, argiles...), l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), [1].

Le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus classique [1], en raison de sa grande capacité d'adsorption, de sa cinétique rapide d'adsorption et de sa facilité relative de régénération [1].

Dans le cadre de notre étude, nous avons prévu d'effectuer l'élimination d'un polluant (colorant) par le charbon actif produit à partir des résidus de thé.

L'utilisation de ce matériau pour l'élimination du colorant, contribuera, à réduire l'impact environnemental causé par les quantités importantes des eaux rejetées par les diverses industries.

Le plan de ce mémoire est structuré sous forme de quatre chapitres :

Le premier chapitre est une revue bibliographique consacré à la description des colorants, leurs impacts sur l'environnement et aux procédés de traitement des effluents chargés en colorants. Le deuxième chapitre donne une généralité sur l'adsorption ; les

différents types d'adsorption, les modèles mathématiques des isothermes d'adsorption ainsi que le charbon actif. Le troisième chapitre présente tous résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion. Nous terminerons par une conclusion générale qui regroupe l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude.

# **PARTIE THEORIQUE**

**Chapitre I : Généralité sur les colorants  
et leurs impacts sur l'environnement**

## **I.1. Introduction**

L'industrie textile est une grande consommatrice de l'eau, les résidus fortement contaminés par des colorants organiques toxiques et non biodégradables en conditions aérobie engendrés par celle-ci, cette dernière génère une pollution très élevée dans les milieux aqueux ce qui perturbe la vie aquatique et infecte les eaux superficielles et souterraines (lacs, mers, rivières).

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ans, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1]. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques de traitement des eaux polluées tel que les méthodes physiques, chimiques, physico-chimiques et biologiques.

Dans ce chapitre nous rappelons les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie [2].

## **I.2. Généralité**

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant [3].

Les colorants prennent une grande partie de notre vie, ils sont reconnus depuis la préhistoire ou ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandria et le bleu égyptien.

Ensuite, à partir du 17<sup>ème</sup> siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs dates de création : mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant = azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974...etc [4].

Un colorant possède généralement une très grande aptitude à se fixer par teinture ou impression sur la plupart des textiles. C'est le plus souvent un composé organique. Ces composés chimiques colorés contiennent habituellement certains groupes qui s'appellent

chromophore attachées généralement aux anneaux aromatiques. La couleur de ces composés peut être intensifiée ou modifiée par certains d'autres groupes appelés auxochromes [5].

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [6].

Groupements chromophore	Groupements auxochrome
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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Annuellement, plus de 100.000 colorants différents et des pigments comportant 700.000 tonnes du colorant sont produits dans le monde entier, et 8-12% des colorants inutilisés sont directement déchargés dans les jets et les fleuves [7].

Ces décharges colorées ont causé divers problèmes écologiques et sont dangereux pour certains organismes, dû à leurs effets toxiques et/ou cancérigènes, et réduisent la pénétration de la lumière due à leur couleur. Ainsi, le traitement de ces effluents colorés est impératif pour la protection de l'environnement.

### I.3. Utilisation et application des colorants

Les colorants peuvent être impliqués dans différents domaines tels que [8] :

- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire de décoration, de bâtiment, de transport, textile a usage médicale ...)
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires) ;
- Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles ;
- L'imprimerie (encre, papier).

#### I.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classe chimique) ou selon leur méthode d'application (classe tinctoriale).

##### I.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [6].

##### I.4.1.1. Les colorants azoïques

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

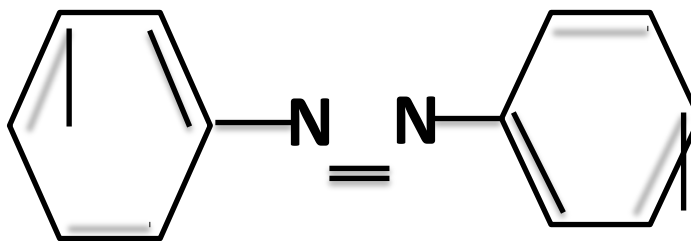


Figure I.1 : Structure d'un composé azoïque.

##### I.4.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyyles ou amines [9].

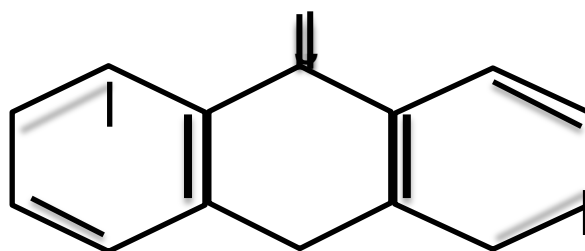


Figure I.2 : Structure de la molécule anthraquinone.

#### I.4.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

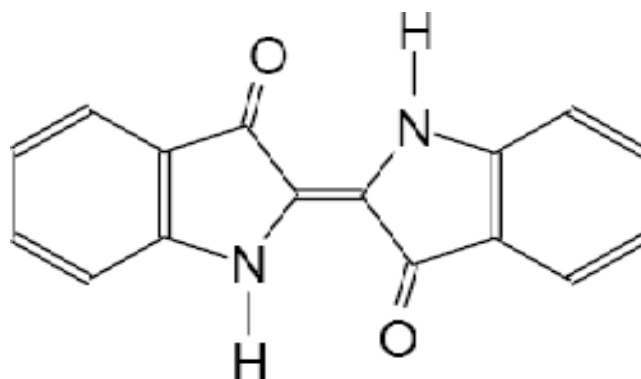


Figure I.3 : Structure de l'indigo.

#### I.4.1.4. Les colorants xanthènes

Le xanthène est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Par extension, on appelle xanthène les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, la rhodamine et les éosines. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillants et varient du jaune au rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [10, 11].

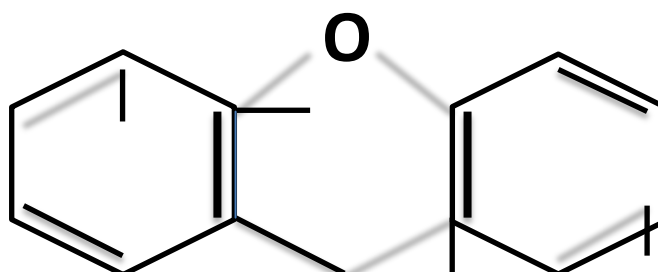


Figure I.4 : Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

#### I.4.1.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de groupes sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

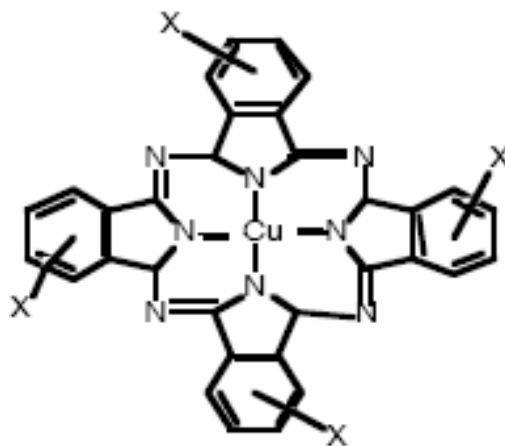


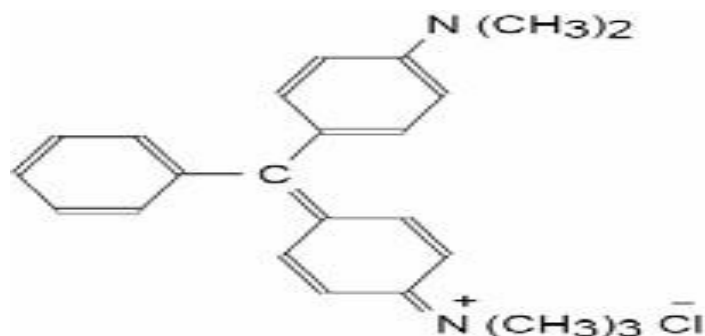
Figure I.5 : Structure de phtalocyanines.

#### I.4.1.6. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

#### I.4.1.7. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



**Figure I.6:** Structure du colorant triphénylméthane.

## I.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriale.

### I.4.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

### I.4.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et très résistantes.

### I.4.2.3. Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline.

La teinture se termine par la réoxydation in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou daim.

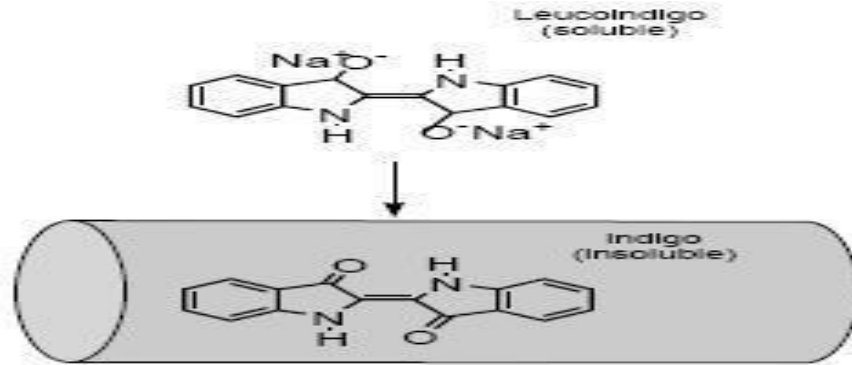


Figure I.7 : Colorant de cuve.

#### I.4.2.4. Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatique attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

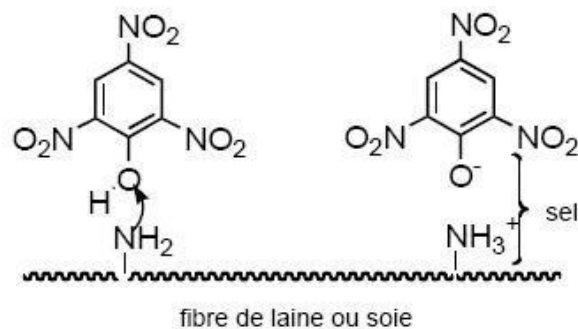
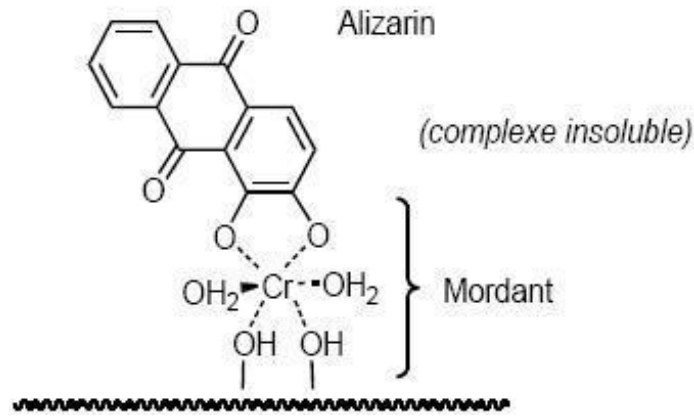


Figure I.8 : Colorant direct.

#### I.4.2.5. Les colorants à mordant

Ils 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.



**Figure I.9:** Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

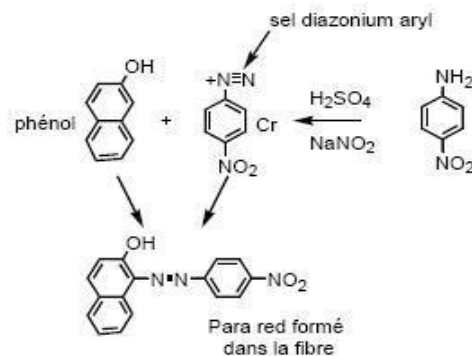
#### I.4.2.6. Les colorants réactifs

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres.

Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyimides.

#### I.4.2.7. Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



**Figure I.10:** Colorant azoïque insoluble.

#### **I.4.2.8. Les colorants dispersés**

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

#### **I.5. Les colorants et leur impact sur l'environnement**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [12]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

##### **I.5.1. Les dangers évidents**

- **Eutrophisation**

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

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [13].

- **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5.10^{-6} \text{ g/L}$  [14]. 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. Les dangers à long terme**

- **La persistance**

Les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle [15]. Cette persistance est en étroite relation avec leur structure chimique. Une séquence de persistance croissante est proposée dans ce qui suit:

- ✓ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés ;
- ✓ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques ;
- ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant ;
- ✓ Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- **Bio-accumulation**

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 microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [16] dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg. L<sup>-1</sup>. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [17, 18].

- **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [19]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [20], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [21].

## I.6. Législation sur l'environnement

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre sante, l'Algérie est comme tous les pays européens amis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (tableau I.2) [22].

**Tableau I.2:** Valeurs limites du quelques paramètres pour les effluents textiles [3].

Paramètres	Valeurs limites
<b>T°(c)</b>	<b>30</b>
<b>pH</b>	<b>6,5-8,5</b>
<b>DBO<sub>5</sub> (mg/l)</b>	<b>150</b>
<b>DCO (mg/l)</b>	<b>250</b>
<b>Matières décanales (mg/l)</b>	<b>0,4</b>
<b>Matières non dissoutes (mg/l)</b>	<b>30</b>
<b>Oxydabilité (mg/l)</b>	<b>100</b>
<b>Permanganate (mg/l)</b>	<b>20</b>

## I.7. Procédés de traitement de colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitement physique ou physico-chimique assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles, d'après Barclay et Buckley [23] et Kurbus et al. [24] se divisent en trois types :

### I.7.1. Méthodes biologique

L'élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygéné.

- **Traitement aérobie**

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au oxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

- **Traitement anaérobie**

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [25, 26]. Venceslau et al [27] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %.

### **I.7.2. Méthodes physique**

- **Adsorption sur charbon actif et autres matériaux**

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes.

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [28, 29, 30]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide.

- **Filtration sur membrane**

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano-filtration ou encore l'osmose inverse. La nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organique [31]. Mais l'osmose inverse reste plus répandue [32].

La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [33]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [34], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

- **Méthode physico-chimique : coagulation – floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [35]. Sous le terme de cette méthode, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs sont formés ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que le sulfate d'aluminium (alun) donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [36, 37]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

Ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

### **I.7.3. Méthodes chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour [38]:

- Le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [39]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al [40] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [16].

## **I.8. Conclusion**

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimique sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibre sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères.

Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même inadaptés à la dépollution de ces

polluants. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle. Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement d'empêcher la formation de produits cancérogènes. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructif.

**Chapitre II : Généralité sur  
l'adsorption et les adsorbants**

## **II.1. Introduction**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus [41].

## **II.2. Définition de l'adsorption**

Le terme adsorption est défini comme étant le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Le processus d'adsorption à l'interface soluté/solide est une accumulation des substances inorganiques ou bien organiques à la surface d'un solide [41]. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber adsorbat. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [42]. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

## **II.3. Types d'adsorption**

### **II.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)**

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [43]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [44].

### **II.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption)**

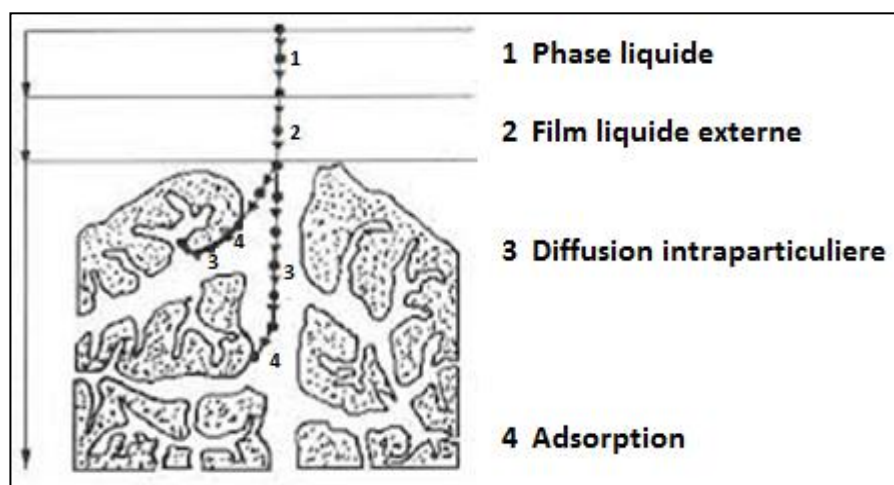
L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [43]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (Adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [45]. La physisorption est rapide et réversible.

**Tableau II.1:** Comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique [45].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaisons	Liaison de Van Der Waal	Liaison chimique
Température 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 20 kcal/mole	Supérieur à 20kcal/mole
Energies mises en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

#### II.4. Description du mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert des molécules organiques ou inorganiques a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant représenté par la figure (II.1) [46],



**Figure II.1:** Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [46].

Ce processus s'opère en quatre étapes :

#### **II.4.1. La diffusion externe**

Le transfert des molécules de l'adsorbat de la phase liquide externe vers la phase liquide au voisinage de la surface de l'adsorbant (par diffusion et par convection).

#### **II.4.2. La diffusion interne**

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert  $K_f$ ).

#### **II.4.3. La diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant**

Le transfert intra granulaire de la matière d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion  $D_f$ ), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion).

#### **II.4.4. L'adsorption**

Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### **II.5. Facteurs influençant l'adsorption**

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

#### **II.5.1. Caractéristiques de l'adsorbat**

##### **II.5.1.1. Taille des molécules**

La taille de la molécule adsorbée doit être plus petite que le diamètre des pores d'adsorbant pour que l'adsorbat puisse se diffuser rapidement dans les pores et atteindre le site d'adsorption jusqu'à la saturation. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses [47].

##### **II.5.1.2. Solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue d'après la règle de Lundenius [48] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique [47].

##### **II.5.1.3. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools,

aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire [49].

#### **II.5.1.4. Orientation des molécules**

L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact [49].

#### **II.5.1.5. Masse moléculaire de l'adsorbant**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus que celles dont la masse moléculaire est élevée, dont leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [47].

### **II.5.2. Caractéristiques de l'adsorbant**

#### **II.5.2.1. Surface spécifique**

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif [50].

#### **II.5.2.2. Polarité de l'adsorbant**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant [49].

#### **II.5.2.3. Structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et l'augmentation des dimensions des pores de l'adsorbant.

#### **II.5.2.4. La masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé [49].

### **II.5.3. Paramètres physiques**

#### **II.5.3.1. pH et pKa**

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'adsorbant ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...) [47].

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbant et sur l'adsorbant (groupements

fonctionnels) pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées au pH étudié l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composants dont le pKa est voisin des pH étudiés ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [49].

### II.5.3.2. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées, la température qui définit la nature de l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpies d'adsorption sont présentées dans la littérature qui atteste de la variabilité des processus thermodynamique [49].

## II.6. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ) ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution ( $C_e$ ). On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [50].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \dots \dots \dots \text{Eq (II.1)}$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/l)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/l)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);  $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

$m$  : masse d'adsorbant (g)

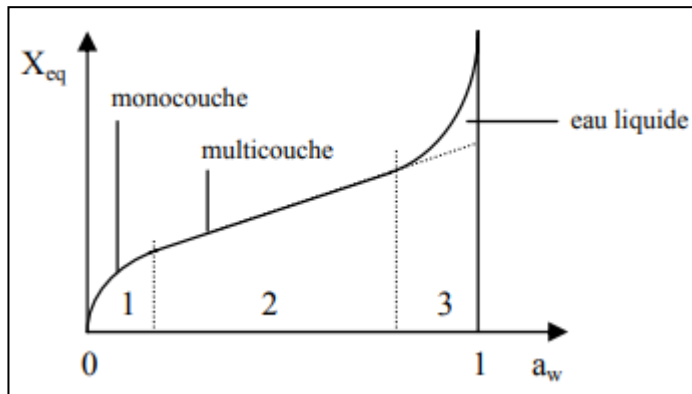
$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [50].

### II.6.1. Forme générale des isothermes

La forme générale d'une isotherme est sigmoïde. Les isothermes présentent en général trois zones suivant le mode de fixation de l'eau au produit [51]:

- Zone 1 : pour les activités en eau faibles, elle correspond à l'eau liée sous forme de monocouche moléculaire à la surface du produit ;
- Zone 2 : pour les activités en eau moyennes, elle correspond à l'adsorption des molécules sur la monocouche précédente ;
- Zone 3 : pour des activités en eau importantes, elle correspond à l'eau libre dans les pores.



**Figure II.2:** Forme générale d'une isotherme [51].

## II.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle a lieu. Il s'agit de relation non cinétique que l'on nomme isotherme. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance, elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous n'exposerons que les plus utilisées.

### II.6.2.1. Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption. C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes [52] :

- La réaction est réversible c'est-à-dire qu'il y a un équilibre l'adsorption et la désorption.
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support.

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène).
- On admet que seule une couche mono-moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante [52] :

$$Q = \frac{q_m C_e b}{1 + b C_e} \dots\dots\dots \text{Eq (II.2).}$$

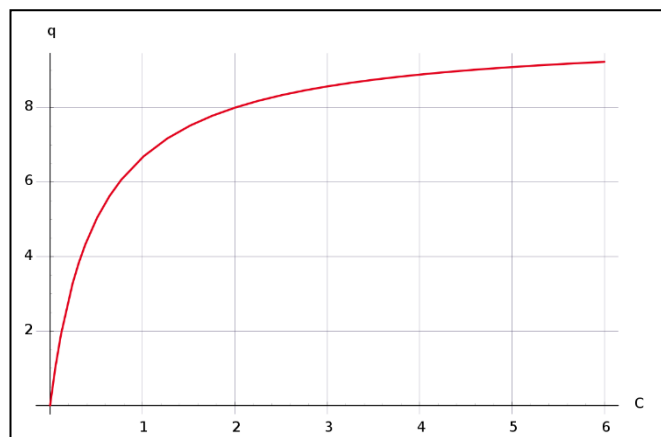
Où :

Q = Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C<sub>e</sub> : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : Constante de Langmuir.

q<sub>m</sub> : Capacité d'adsorption ultime (mg/g).



**Figure II.3 :** Isotherme d'adsorption ; modèle de Langmuir [53].

**II.6.2.2. Modèle de Freundlich**

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différente. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [54] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots \text{Eq (II.3).}$$

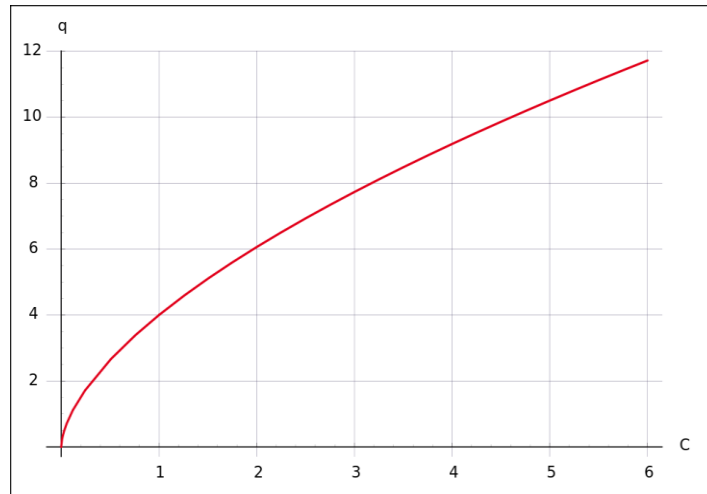
Où :

q<sub>e</sub> : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C<sub>e</sub> : Concentration de soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_f$ : Capacité d'adsorption ( $L \cdot g^{-1}$ ).

$n$  : Intensité d'adsorption.



**Figure II.4:** Isotherme d'adsorption ; modèle de Freundlich [54].

## II.7. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact. Ce temps est généralement rapide mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de fluides.

Les modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant, qui peuvent se présenter en trois cas [55] :

- Le matériau adsorbant est non poreux et il y aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-macropores).

La vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les macropores, Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour contrôler le temps de séjour d'adsorbat à l'interface solide-

solution, trois modèles cinétiques ont été étudiés et peuvent être exprimés comme suit:

### II.7.1. Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant (t) est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_{eq}$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Le modèle cinétique du premier ordre connu par l'équation de Lagergren [56] de la forme suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots \text{Eq(II.4).}$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient leurs formes non linéaires et linéaires respectivement :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots \text{Eq(II.5).}$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} * t \dots\dots\dots \text{Eq(II.6).}$$

Où :

$q_e$  : La quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg/g).

$q_t$  : La quantité du colorant adsorbé au temps t (mg/g).

$k_1$ : La constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

### II.7.2. Modèle cinétique de pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre 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'énergie faible [57]. Ce modèle est représenté par la formule suivante [58]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots \text{Eq(II.7).}$$

L'intégration de cette équation suivie leurs formes non linéaires et linéaires respectivement :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \dots\dots\dots \text{Eq(II.8).}$$

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} * t \dots\dots\dots \text{Eq(II.9).}$$

Où :

$k_2$ : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre.

### II.7.3. Diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [59]. Ce modèle a un intérêt majeur car la diffusion interne détermine le taux d'adsorption dans la plupart des systèmes liquides. Il est déterminé par l'équation suivante [60] :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \dots\dots\dots \text{Eq(II.10).}$$

Où :

$K_{int}$ : Constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g h}^{-1/2}$ )

C : Cordonnée à l'origine.

## II.8. Les adsorbants

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis, dans les années 1939-1940, les alumines activées. En 1945 sont reconnues les propriétés d'adsorption exceptionnelles des zéolithes naturelles. En 1950, les premières zéolithes synthétiques ouvrent la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. A côté de ces adsorbants utilisés en quantités industrielles, se sont développés ces dernières années de nouveaux produits de meilleures propriétés [61].

### II.8.1. Définition

Les adsorbants sont des matériaux qui présentent une structure extrêmement poreuse et qui ont été optimisés pour un certain type d'adsorption. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau [62].

À l'heure actuelle, on trouve deux grandes classes de matériaux à grande surface utilisés comme adsorbant à grande échelle : les carbones activés (aussi nommés charbons actifs) et les oxydes tels que les zéolithes. Il existe de nombreux autres adsorbants basés sur des matériaux carbonés, sur des oxydes ou sur des polymères.

Les adsorbants sont généralement utilisés sous forme de granulés sphériques ou de tiges. Ils doivent avoir une bonne résistance à l'abrasion et à la température et avoir des pores de faibles diamètres, ce qui résulte en une surface spécifique élevée. Les adsorbants industriels les plus connus peuvent être classés en trois familles adsorbants carbonés (charbon actif et graphite), adsorbants oxygénés (alumine activée, gel de silice et zéolithes), adsorbants polymères (souvent des polymères styréniques réticulés) [63].

### II.8.2. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant (II.2) :

**Tableau II.2:** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [64].

Adsorbant	Surface spécifique ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activés	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

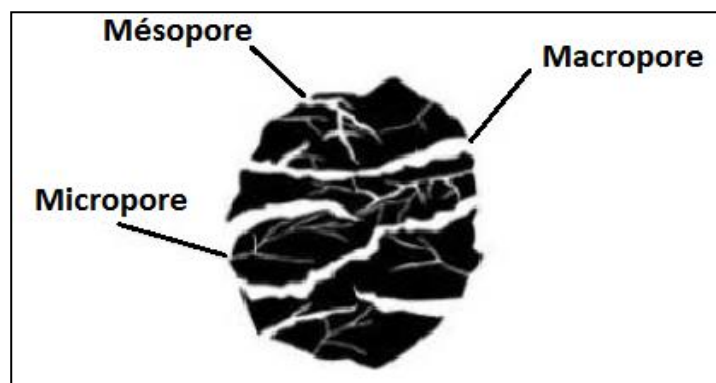
### II.8.3. Les propriétés des adsorbants

#### II.8.3.1. Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide.

Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [65]:

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- Méso-pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- Macros-pores de diamètre supérieur à 50 nm.



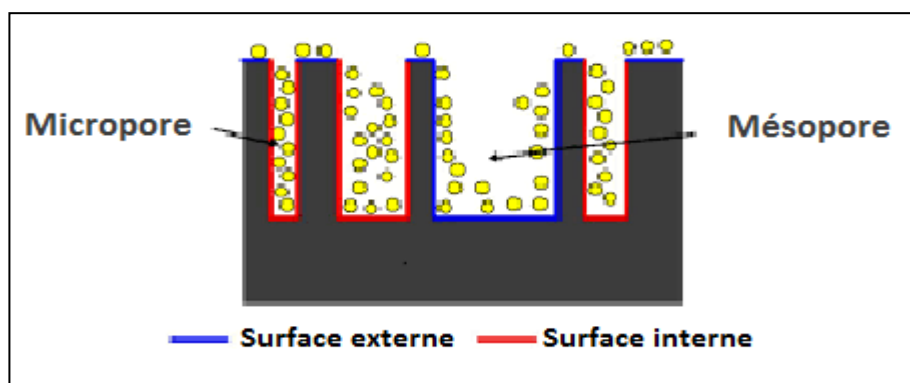
**Figure II.5:** Représentation schématique des différents types de pores [65].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption [65]:

- Les macros-pores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif.
- Les meso-pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.
- Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption.

### II.8.3.2. La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant comme le montre la figure (II.6).



**Figure II.6:** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant [65].

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 macros-pores, 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 [65].

### II.8.4. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [66] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [67]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température

de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [68]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon.

### **II.8.4.1. La carbonisation**

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

### **II.8.4.2. L'activation**

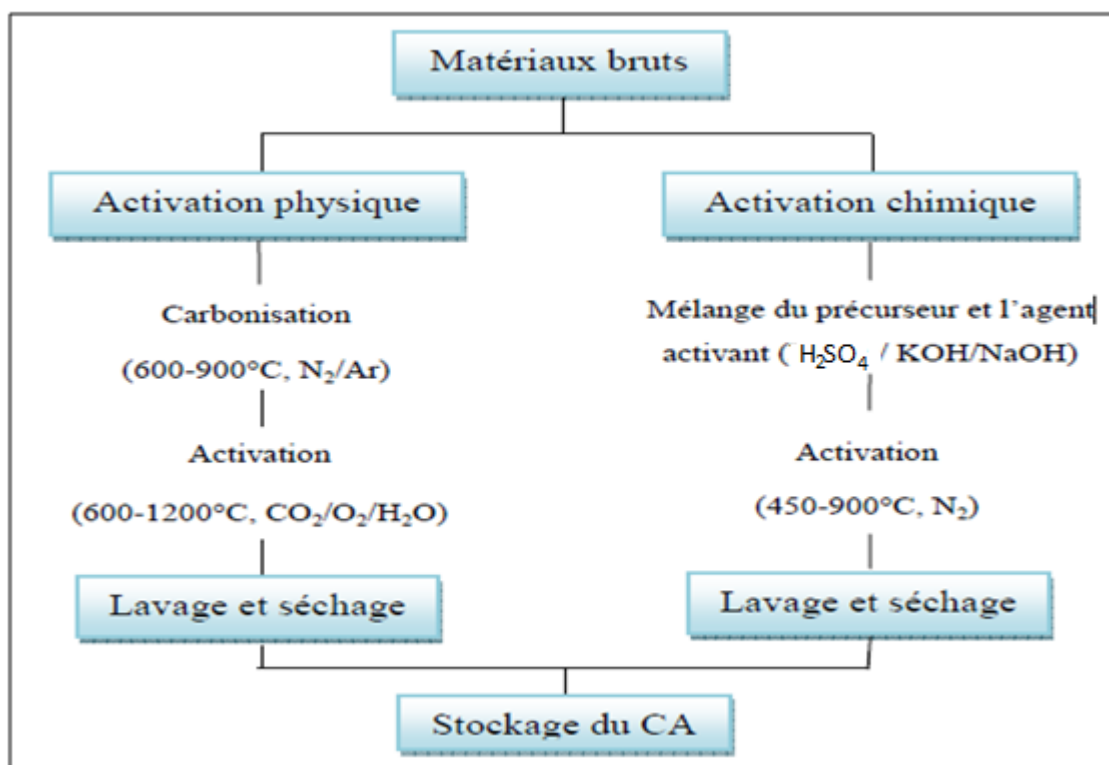
L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [70]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [70]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges, et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. En générale l'activation physique a été opéré à une température élevée et à un temps d'activation très longue [70].

Par ailleurs, lors de l'activation chimique, la carbonisation et l'activation sont réalisées

simultanément. L'utilisation d'agents oxydants (tels que l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ), le chlorure de Zinc ( $ZnCl_2$ ) ou l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ )) influence sur la décomposition pyrolytique, en jouant le rôle d'agent déshydratant [70].

Les conditions d'activation (température, durée, agent d'activation) influencent fortement la structure du produit final. En effet, les agents oxydants chimiques inhibent la formation de goudron et la production de composés volatils (méthanol, acide acétique, etc...), conduisant ainsi à un meilleur rendement [70]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. La figure (II.7) représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface).



**Figure II.7 :** Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [70].

#### II.8.4.3. Origine des charbons actifs

On peut obtenir du charbon actif à partir de plusieurs sources ; soit animales ou bien végétales [71].

##### a. Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées [71]:

- Déchets agricoles non utilisables comme les noyaux de fruits, coques de noix de coco, résidus de thé, marc de café....
- Paille et enveloppe de céréales comme le blé et le riz...
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois comme le chêne, l'eucalyptus ...

**b. Origine animale**

Les charbons actifs d'origine animale sont généralement obtenus d'ossements d'animaux et aussi à partir de leur sang ou même la chaire [71].

**c. Origine minérale**

Les charbons actifs d'origine minérale sont obtenus en grandes majorités à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (coke) ou la tourbe [71].

**II.8.4.4. Les types de charbons actifs**

On peut distinguer deux types de charbons actifs d'après leurs tailles ; charbons actifs en poudre et charbons actifs en grains.

**a. Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres 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 [64].



**Figure II.8 :** Photo réelle du charbon actif en poudre (CAP) [64].

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification ou traitement d'une eau. Comme chaque produits ; le charbon actifs en poudre représente des avantages mais aussi des inconvénients cités ci-dessous :

**Tableau II.3 :** Les avantages et les inconvénients du CAP [64].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Les (CAP) sont environ 2 à 3 fois moins cher que les (CAG).</li> <li>- Leurs dosages en quantité réglable peuvent suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.</li> <li>- Leur cinétique d'adsorption est rapide.</li> <li>- Favorise la décantation.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La régénération est impossible.</li> <li>- Il est difficile d'éliminer les dernières traces d'impuretés sans addition d'un excès.</li> <li>- La détection des points de pollution est problématique</li> <li>- la concentration applicable est limitée à 80mg/l.</li> </ul>

**b. Charbon actif en grain (CAG)**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille de particules supérieure à 1 millimètre, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [64].



**Figure II.9 :** Photo réelle du charbon actif en grain (CAG) [64].

Le charbon actif granulé est utilisé pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates dans le système de traitement des eaux. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs, ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Comme chaque produit le charbon actif en grain représente certains avantages mais aussi des inconvénients cités ci-dessous :

**Tableau II.4 :** Les avantages et les inconvénients du CAG [73].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le CAG est utilisé sous forme de lit filtrant.</li> <li>- Il est facile à manipuler.</li> <li>- Sa régénération est possible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- La cinétique d'adsorption est lente.</li> <li>- Il est plus coûteux que le CAP.</li> </ul>

La matière première utilisée pour la fabrication du charbon actif dans notre travail est les résidus du thé.

## **II.9. Le thé**

Le théier (*Camellia sinensis* qui signifie mot pour mot « camélia chinois »), appelé parfois simplement thé, est une espèce d'arbustes de la famille des Théacées. Il est originaire d'Extrême-Orient. Il est largement cultivé pour ses feuilles qui une fois séchées et plus ou moins oxydées, servent à la préparation d'une infusion : le thé [72].

### **II.9.1. Description**

Les feuilles alternes et persistantes, ont une forme allongée, elliptique, longues de 4 à 15 cm, sur 1,5 à 7,5 cm de large. Elles sont brillantes, vert foncé, relativement coriaces, avec une texture assez épaisse. Le pétiole est court, de 3 à 10 mm. La base est cunée, l'apex est aigu à acuminé, et les marges sont sciées [72].

Les fleurs du théier sont blanches à jaune clair (une seule forme non hybride présente des fleurs rosées, *Camellia sinensis* f. *rosea*). Elles mesurent entre 2,5 et 4 cm de diamètre. Solitaires ou en petits groupes de 3 ou 4, elles comptent cinq sépales persistants, cinq pétales, parfois plus jusqu'à 7 ou 8, de couleur jaune clair ou blanc-crème, et de très nombreuses étamines jaunes souvent soudées entre elles. L'ovaire est trilobulaire [72].

Les fruits sont des capsules à déhiscence loculicide de 1,5 à 3 cm de diamètre environ. Les graines peuvent être pressées pour donner une huile [72].



**Figure II.10** : Photo réelle des feuilles, fleurs et fruit du théier [72].

### II.9.2. Variétés de thé

Il existe deux variétés naturelles de *Camellia sinensis* utilisé en culture :

- *Camellia sinensis* var. *sinensis* : Le thé de Chine, originaire du Yunnan. À l'état sauvage sa taille avoisine moins de 5 m. Les feuilles ont une taille allant de 4 à 10 cm de long, rigides et mates. Le théier type chinois et ses hybrides sont cultivés dans des régions pouvant subir des températures basses (Japon, Chine, Géorgie, Iran, Turquie) ainsi que dans les plantations de haute altitude. Il est robuste et a une relative bonne résistance à la sécheresse. C'est la plus ancienne espèce de théier connue et cultivée. Elle donne des thés parmi les plus recherchés. Certains plants toujours cultivés auraient plus de mille ans [72].
- *Camellia sinensis* var. *assamica*: Originaire de Chine et du sous-continent indien. Il peut atteindre plus de 15 m à l'état sauvage. Feuilles brillantes, claires, souples et de 8 à 14 cm de long, à texture assez épaisse. Le théier type *assamica* et ses hybrides sont présentes dans des régions connaissant de fortes pluies (la mousson) telles les plantations de plaine. Des études génétiques de 2016 montrent deux lignées différentes domestiquées indépendamment l'une dans l'ouest du Yunnan, l'autre en Assam. Son utilisation ancienne en Inde fut « découverte » en 1823 par le Major Robert Bruce en Assam et ensuite cultivé dans toute l'Inde et au Sri Lanka par les compagnies britanniques. La majorité du thé produit dans le monde provient de cette variété [72].

Les deux variétés s'interpollinisent facilement, de ce fait il existe de nombreux hybrides cultivés (ou cultivars) plus ou moins fixés. En Chine, on compte officiellement 95 cultivars. Suivant les classifications, il existe entre 300 et 600 hybrides entre ces deux variétés utilisés dans l'agriculture. Au même âge, la feuille du *Camellia assamica* est un peu plus grande que celle *Camellia sinensis* [74].

### II.9.3. Pays producteurs

Le principal pays producteur est la Chine, suivie par l'Inde, le Kenya, le Sri Lanka, le Viêt Nam et la Turquie.

La production de thé se fait essentiellement en Asie (83.4%), sinon en Afrique représente (12.3%), de la production de thé mondiale, l'Amérique (2.2%), l'Europe (1.9%) et l'Océanie (0.2%) ne produisant que marginalement du thé quelques plantations et projets de plantations existent en Europe (Suisse, Pays-Bas, Grande-Bretagne, Allemagne), en France plusieurs plantations et projets sont en développement particulièrement en Bretagne et dans le Perche [72].

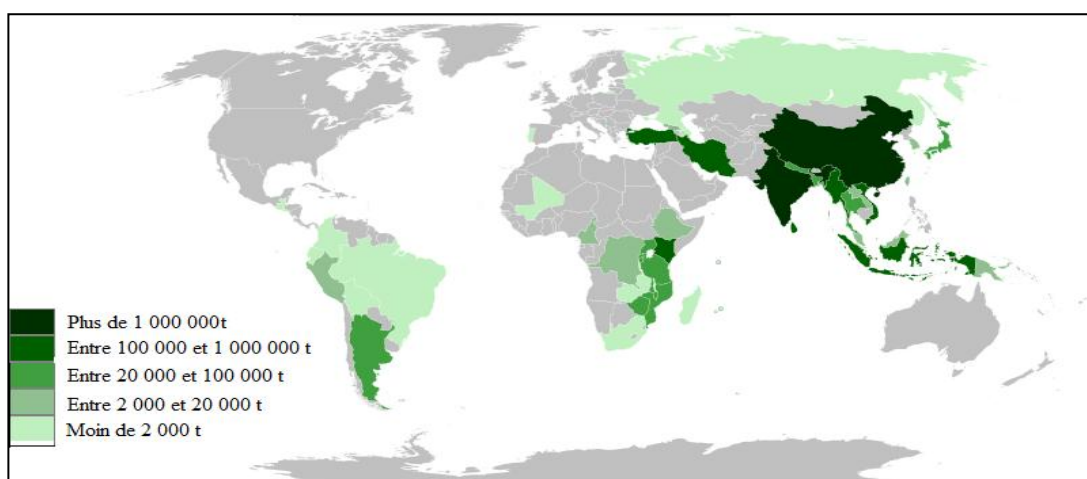


Figure II.11 : Répartition de la production mondiale du thé en 2017 [74].

### II.9.4. Reproduction

La première phase d'entretien des plantations de thé consiste à la reproduction des théiers. Celle-ci peut se faire par prélèvement de graines ou par bouture. La bouture a l'avantage de mieux conserver les sols, car la régularité des plantes les expose moins, tandis que les graines permettent une plus grande diversité génétique rendant les plantations globalement plus résistantes aux nuisibles [72].

Pour les graines, celles-ci sont prélevées sur un théier, puis plongées dans l'eau pour éliminer celles, impropres, qui flottent. Les graines sont ensuite mises à germer dans une

pépinière ombragée, puis endurcies, c'est-à-dire régulièrement replantées à mesure de la croissance de la plante dans des espaces de plus en plus lumineux [72].

Pour la bouture, une tige contenant un œil et une feuille de quelques centimètres est prélevée sur le théier mère avant d'être repiquée en pépinière ; elle développe progressivement des racines avant de subir une phase d'endurcissement puis d'être repiquée en champ [72].



**Figure II.12 :** Pépinière de théier en Cameroun [72].



**Figure II.13 :** Culture de thé en République Démocratique Du Congo [72].

## II.9.5. Chimie du thé

### a. Composition

Une simple tasse de thé est un mélange complexe de plus de 500 substances actives. Outre les différences liées à la nature du thé, la durée d'infusion, la nature et la température de l'eau entraînent une variabilité extrême de la composition de la boisson [72].

Les principaux composants du thé sont l'eau (environ 75 % du thé « sec »), des tanins (environ 4 %), des protéines (environ 4 %, seule l'albumine est soluble dans l'eau), des acides aminés (théanine, sérine), des lipides (moins de 1 %), des acides organiques (acide quinique, acide oxalique, acide gallique), des sucres (fructose, saccharose, raffinose et stachyose), des vitamines (A, B, C, E, P), des minéraux (potassium, fluor, phosphore, magnésium) et des certaines substances aromatiques (géraniol) ou aux propriétés pharmacologiques (caféine, ...etc.) [72].

### ▪ **La théanine**

La théanine est un acide aminé connu pour être présent principalement dans les feuilles de thé, ainsi que dans un champignon nommé bolet bai. C'est l'acide aminé prédominant. Il représente de 1 à 2 % du poids total des feuilles noires, vertes ou semi-oxydées et plus de 50 % des acides aminés [72].

La théanine possède une saveur à la fois astringente, sucrée et umami ; elle contribue au goût umami des thés verts en agissant comme un exhausteur de goût. L'activité de la théanine sur le cerveau est associée à une réduction du stress mental et physique et produit un effet relaxant [72].

### ▪ **Polyphénols**

Le thé est également une source d'antioxydants sous forme de polyphénols de différentes natures suivant le genre et le procédé de fabrication. Le thé vert renferme principalement des catéchines (épicatéchine, gallate d'épicatéchine, épigallocatechine, gallate d'épigallocatechine) et son oxydation les transforme en théaflavines et théarubigines. La consommation d'une tasse de thé assure une protection antioxydante maximale après une à cinq heures. La catéchine et les molécules apparentées sont les principaux polyphénols du thé. Une tasse peut en contenir jusqu'à 200 mg. Ces molécules sont aussi présentes dans de nombreux fruits, notamment le raisin. On les retrouve dans le vin rouge et surtout dans la poudre de cacao [72].

### ▪ **Caféine**

Selon la croyance populaire, les effets excitants du thé sont notablement différents de celui du café. Selon l'explication traditionnelle avancée, les polyphénols oxydés (les tanins) contenus dans le thé s'associent à la caféine. Ainsi cette caféine serait lâchée dans le sang sur une durée pouvant aller de six à huit heures et de manière uniforme. La caféine du café serait lâchée rapidement, produisant un pic d'intensité qui retombe aussitôt, sur une durée de deux à trois heures. C'est pourquoi le thé est réputé « stimuler sans énerver » et aurait un effet

plus stimulant qu'excitant ; une tasse de café contient 100 à 120 mg de caféine, alors qu'une tasse de thé en contient 80 mg [72].

### **b. Vitamines**

Les feuilles fraîches de thé contiennent beaucoup de vitamines, en particulier de la vitamine C. Le thé vert en contient entre 150 et 300 mg par 100 g de feuilles. Les thés japonais contiennent une proportion notable de vitamine C, ce qui les rend donc plus stimulants que les thés chinois ou indiens. Les thés semi-oxydés et les thés rouges en contiennent moins, puisqu'elle se décompose durant l'oxydation. Les vitamines du groupe B, la vitamine E et la vitamine K sont également très présentes [72].

### **c. Micro-éléments**

Le thé contient beaucoup de minéraux, parmi lesquels seuls le fluor, le manganèse et le nickel sont susceptibles de contribuer à l'apport nutritionnel conseillé (ANC) [72].

## **II.9.6. Utilisation**

Le thé est aujourd'hui la boisson la plus bue au monde juste après l'eau, riche en épigallocatechine, en gallate d'épigallocatechine, en théanine et en caféine, le thé est à la fois recherché pour son goût, ses vertus énergisantes et relaxantes [72].



**Figure II.14 :** Thé à la menthe (boisson) [72].

## **II.9.7. Pharmacopée**

Les feuilles de théier, lorsqu'elles sont non oxydées, peuvent être utilisées en phytothérapie pour soigner l'embonpoint, la fatigue ou la rétention d'eau. Des recherches montrent que certains constituants du thé stimulent la sécrétion d'adrénaline et en augmentent sa durée d'action, favorisent donc la lipolyse (libération et l'élimination des graisses du tissu adipeux). Comme cette action se complète d'une limitation de l'absorption des calories au

niveau intestinal, par les tanins, la prescription se trouve justifiée pour la surcharge pondérale [72].

### II.9.8. Ornementation

Certaines variétés, appréciables pour la qualité de leur feuillage et leur floraison, sont cultivées comme plantes ornementales, à l'instar du camélia du Japon [72].



**Figure II.15 :** Théier ornemental [72].

### II.10. Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption. On conclue que le charbon actif représente un adsorbant simple, efficace et économiquement acceptable.

# **PARTIE PRATIQUE**

**Chapitre III : Adsorption de méthyl  
orange sur les résidus de thé et charbon**

### III.1. Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants. Dans ce chapitre nous allons effectuer une caractérisation physico-chimique de sous-produits naturels d'origine végétale : les résidus de thé, et décrire la méthode de préparation du charbon actif à partir de cette biomasse. Nous avons prévue de travailler avec un résidu de thé de marque « 3 chameaux »

### III.2. Caractéristiques physico-chimique de l'adsorbat

Plusieurs industries utilisent des colorants synthétiques pour teindre de différentes manières leurs produits, ce qui conduit à la pollution par le rejet de ces déchets organiques. En effet, ces colorants doivent être traités pour minimiser leur impact. C'est dans ce contexte que se situe notre travail où le colorant étudié est le méthyle orange (MO).

Le méthyle orange est classe parmi les colorants azoïques qui sont les plus fréquemment utilisés par l'industrie textile, il appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ .

Le Tableau ci-après résume les caractéristiques physico-chimiques du méthyle orange. Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline jaune orange. Il est couramment utilisé en chimie comme indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé) [1].



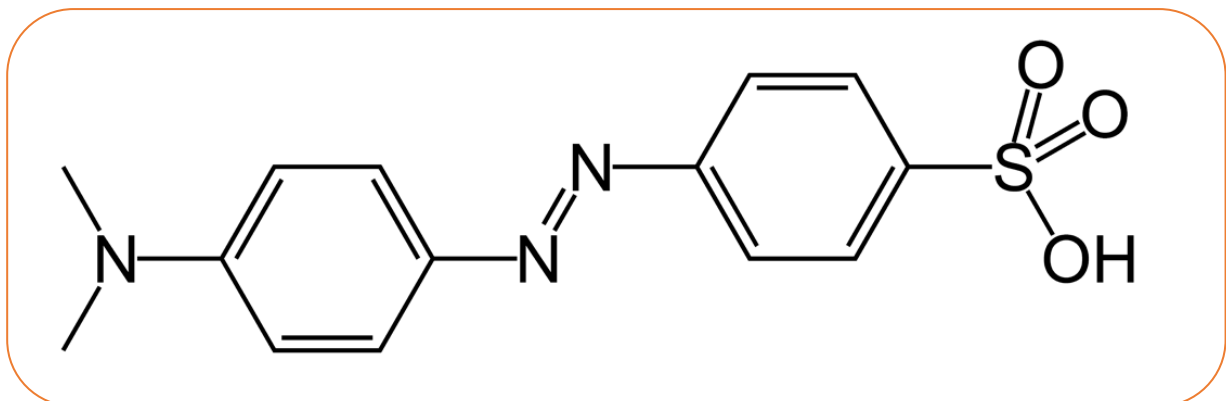
**Figure III.1:** Méthyle orange en poudre [1].

**Tableau III.1** : Caractéristiques physiques et chimiques de méthyle orange [2].

Nom Usuel et commercial	Méthyle orange
État physique	Solide
Apparence et odeur	Poudre fine de couleur orange. Inodore
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327.34
Densité	1.0
Point de fusion	>300°C
Densité spécifique de la vapeur	11.3
Solubilité	Peu soluble dans l'eau et l'alcool

### III.3. La Structure de méthyle orange

Dans la figure suivante la structure de méthyle orange :



**Figure III.2:** La Structure de méthyle orange [3].

### III.4. Matériel requis

- Charbon actif dérivé du thé
- Méthyle Orange (colorant)
- Bêchers ou tubes à essai
- Agitateur magnétique et Jar Test
- Pipettes ou burettes
- Balance analytique
- Spectrophotomètre UV-visible

- Filtre ou centrifugeuse
- Les seringues

### III.5. La préparation de charbon actif à base des résidus de thé

Nous allons effectuer une caractérisation physico-chimique de sous-produits naturels d'origine végétale : les résidus de thé, et décrire la méthode de préparation du charbon actif à partir de cette biomasse.



**Figure III.3:** Les feuilles de Thé.

Le résidu de thé récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante pour éliminer tout résidu de sucre, de menthe ou autres. Cette préparation consiste à transformer ces déchets par des techniques physiques simplifiées.

✓ **Le Séchage :**

Le séchage de la matière est réalisé par l'énergie solaire.

✓ **Le broyage :**

Broyer à l'aide d'un moulin à café pour obtenir un matériau homogène pour les besoins de la recherche en laboratoire.

✓ **Le lavage :**

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée, afin d'éliminer les résidus du broyage. Après lavage, le matériau est séché à feu moyen.



**Figure III.4:** Résidu de Thé lavé (biomasse brute).

Dans notre expérience, nous avons également besoin de charbon actif ainsi que de résidu de Thé (biomasse brute) ; nous brûlons des résidus de thé à température élevée pour obtenir du charbon actif.



**Figure III.5.** Charbon actif en poudre.

### III.6. Adsorption du méthyle orange sur les résidus de thé et le charbon actif

#### III.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Nous avons préparé la solution mère de colorant (méthyle orange) dans l'eau distillée, et agité la solution de colorant pour assurer une dissolution complète.



Figure III.6 : Solution mère de méthyle orange.

On a introduit une quantité de l'adsorbant dans un bécher contenant une solution de méthyle orange d'une concentration initiale 5 mg/l et on agite à l'aide d'un agitateur magnétique à température ambiante.

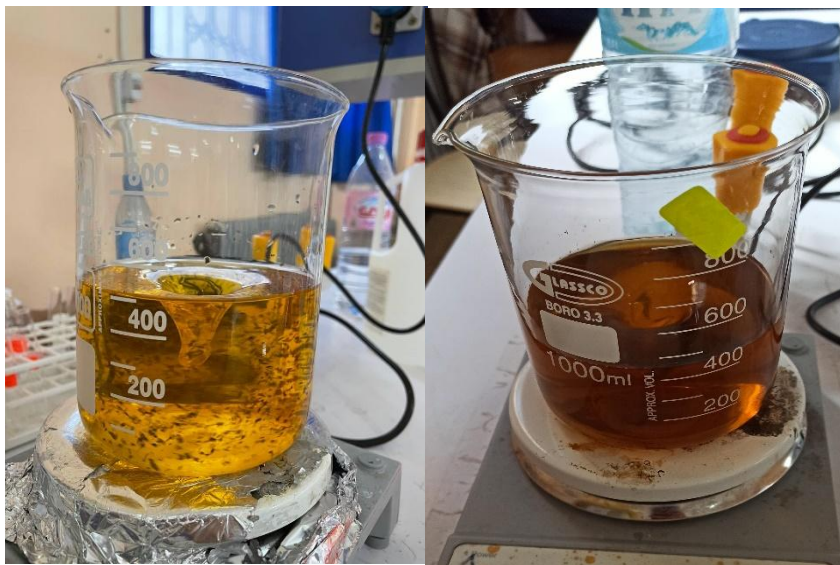
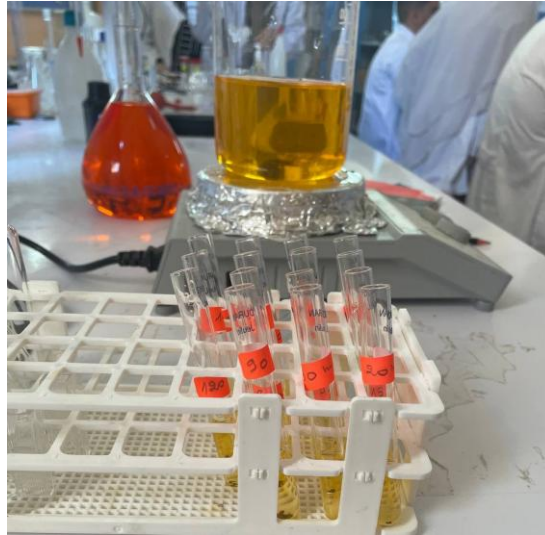


Figure III.7 : Agitation des deux solutions.

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.



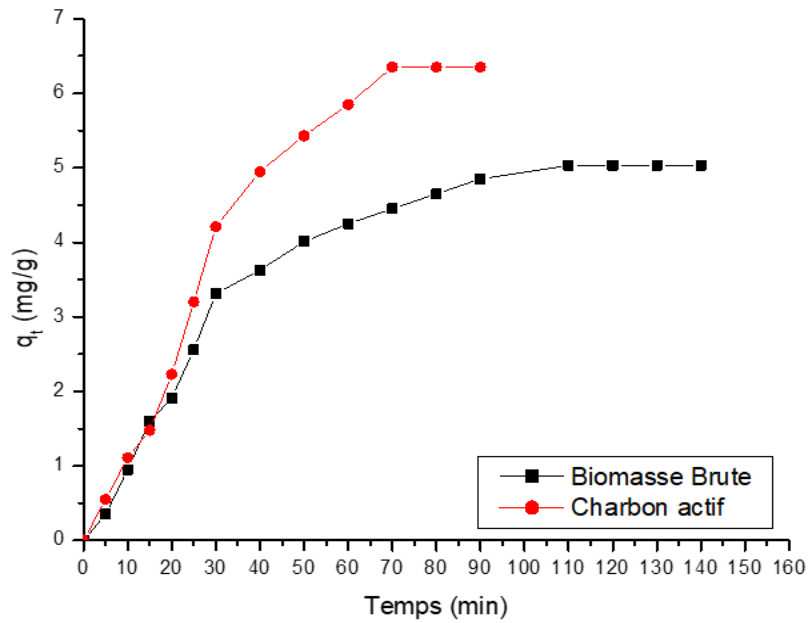
**Figure III.8** : Préparation des tubes.

La quantité adsorbée est calculée par la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e).V}{m} \quad (\text{III.1})$$

$q_t$  : Quantité adsorbée, en mg/g

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :



**Figure III.9 :** Influence du temps de contact sur l'adsorption.

Les résultats obtenus dans la figure III.9 montre que la quantité d'adsorption du méthyle orange sur les résidus de thé (biomasse brute) et le charbon actif augmente en fonction du temps d'agitation jusqu'à l'obtention d'un palier celui-ci indique que l'équilibre est atteint pour les deux adsorbants. L'équilibre est atteint pour le méthyle orange après un temps de contact au bout de 110 min pour les résidus de thé brut et 70 min pour le charbon actif.

### III.6.2. L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

Dans cette partie, on étudie l'effet de la masse de la biomasse brute et la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant (méthyle orange).

On prend 500 ml de solutions de concentration 5 mg/l avec l'ajout des masses différentes de charbon actif et biomasse brute (50 ; 100 ; 300 ; 500 ; 700 et 1000 mg). Et on fait agiter les solutions.

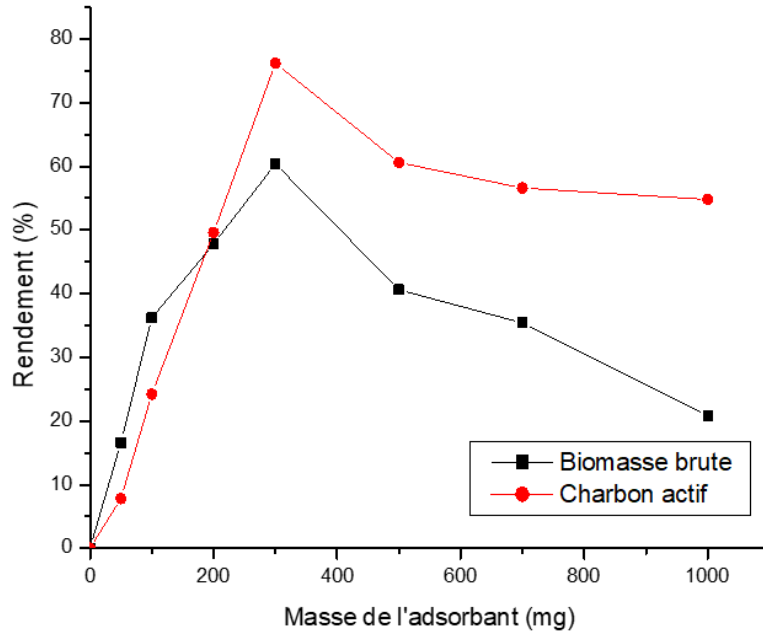
A l'aide des seringues, on effectue des prélèvements de chaque solution en fonction de la masse de l'adsorbant pour déterminer à chaque fois le rendement d'adsorption d colorant jusqu'à obtention d'une concentration constante.

R% : Rendement d'adsorption, en %

Rendement d'adsorption est calculé par la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous :



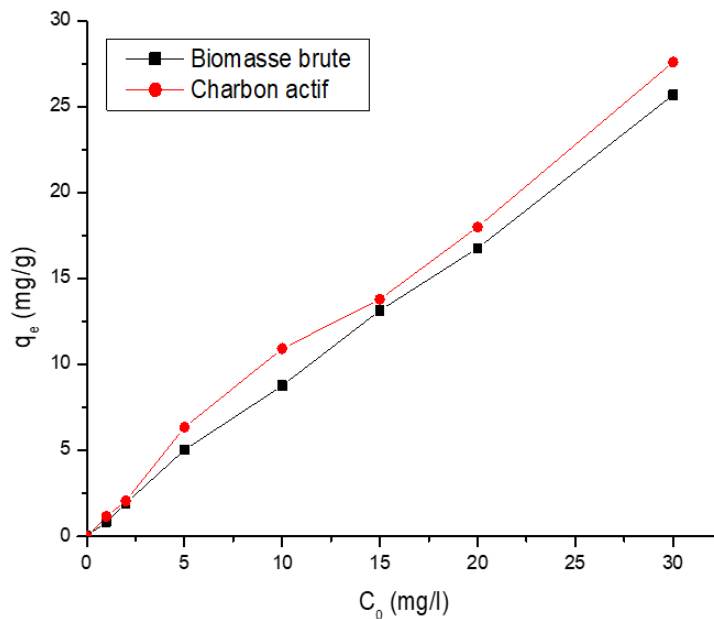
**Figure III.10 :** L'influence de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption

D'après les résultats nous remarquons que le rendement d'élimination de l'adsorbant (méthyle orange) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé et qu'il y a apparition d'une saturation correspondant à maximum d'efficacité à partir 300 mg pour les résidus de thé (biomasse brute) et le charbon actif. En effet l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites pour la fixation de méthyle orange.

### III.6.3. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption

Dans cette partie, on étudie l'effet de la concentration initiale du colorant méthyle orange sur la quantité adsorbée (mg/g) par l'adsorbant (biomasse brute et charbon actif). On prend 500 ml de solutions aqueuses avec des concentrations différentes de méthyle orange ; On y introduit une quantité d'adsorbant (biomasse brute et charbon) et on fait agiter. 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 III.11.** L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption.

Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'adsorption est directement proportionnelle avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux adsorbants.

### III.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Les résultats ont été analysés utilisant les modèles du pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo-premier, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire sont déterminées graphiquement. Nous avons calculé les constantes de vitesses pour les trois modèles à partir des droites obtenues.

#### III.7.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

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

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

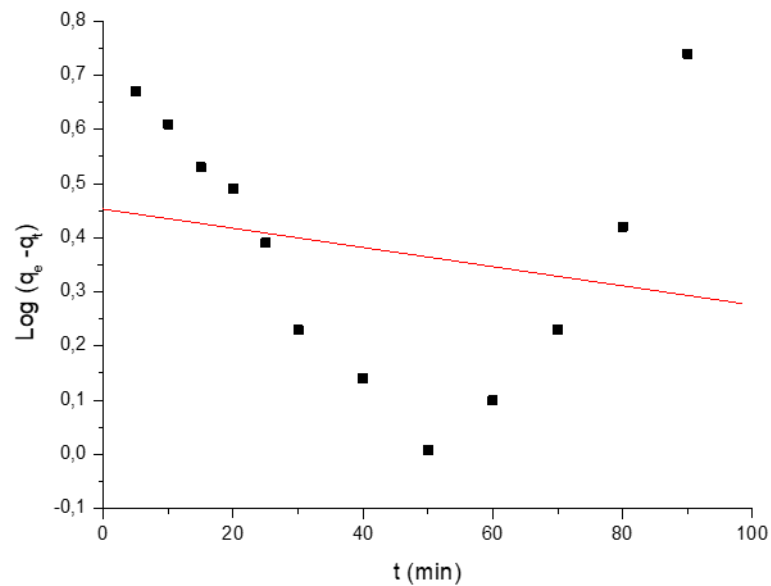
Où :

$k_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre;

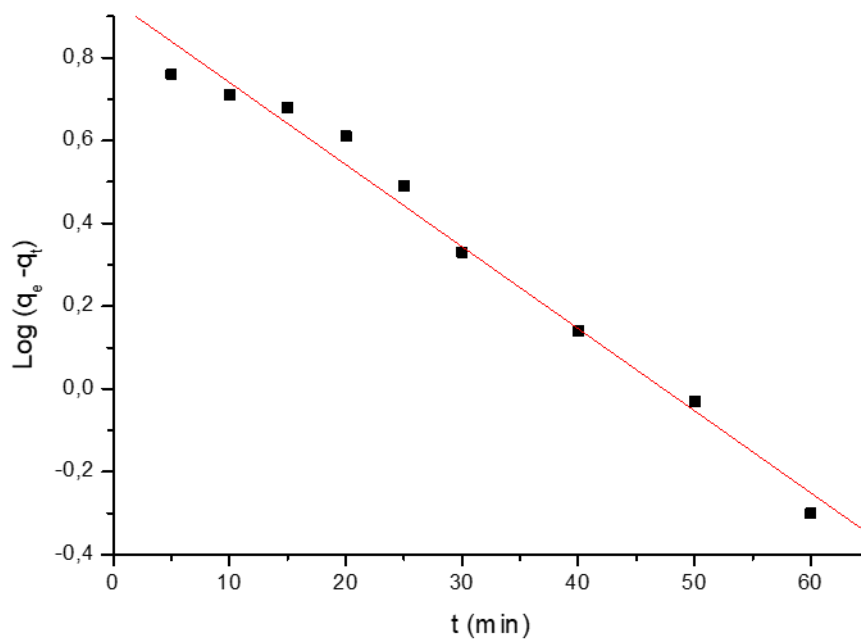
$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$ ;

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

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



**Figure III.12.** Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (biomasse brute)



**Figure III.13.** Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre (charbon actif)

### III.7.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{III.4})$$

Où :

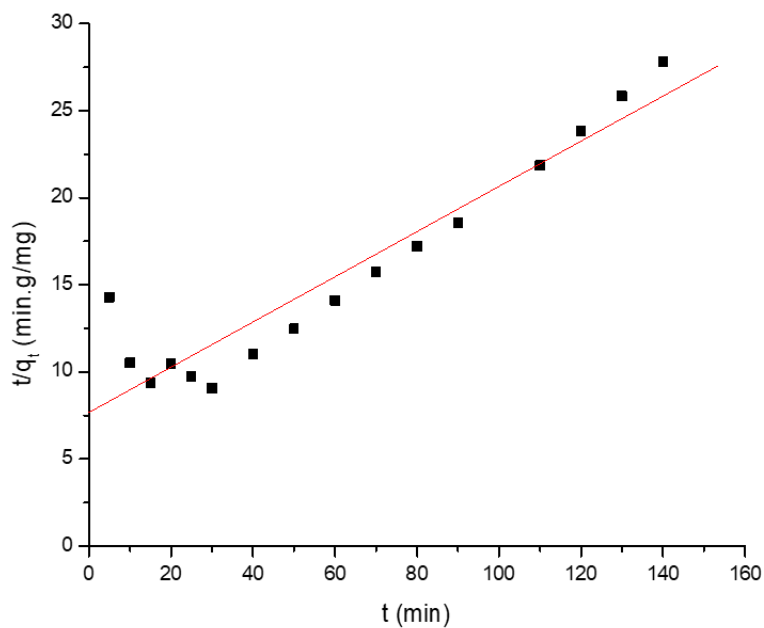
$k_2$  : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre;

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

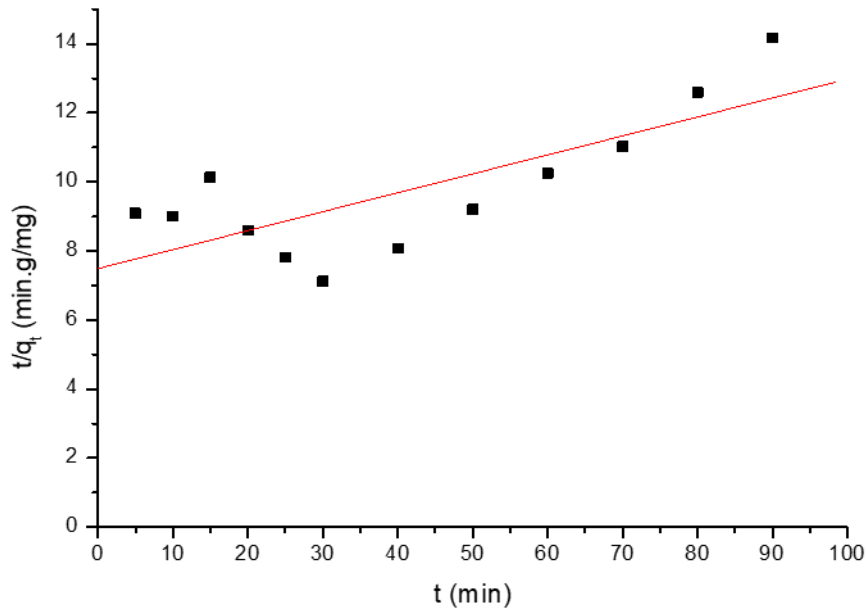
$q_t$  : quantité adsorbée au temps  $t$  en (mg/g) ;

$t$  : temps de contact en (min) ;

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



**Figure III.14.** Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre (biomasse brute).



**Figure III.15.** Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre (charbon actif).

### III.7.3. 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 :

$$q_e = K_{\text{int}} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{III.5})$$

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.

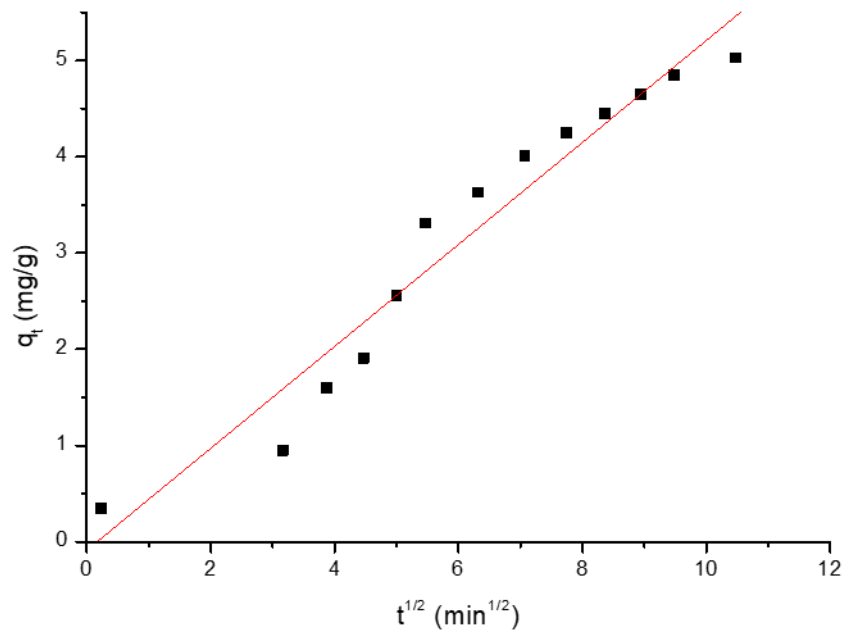


Figure III.16. Modèle diffusion intra-particulaire (biomasse brute).

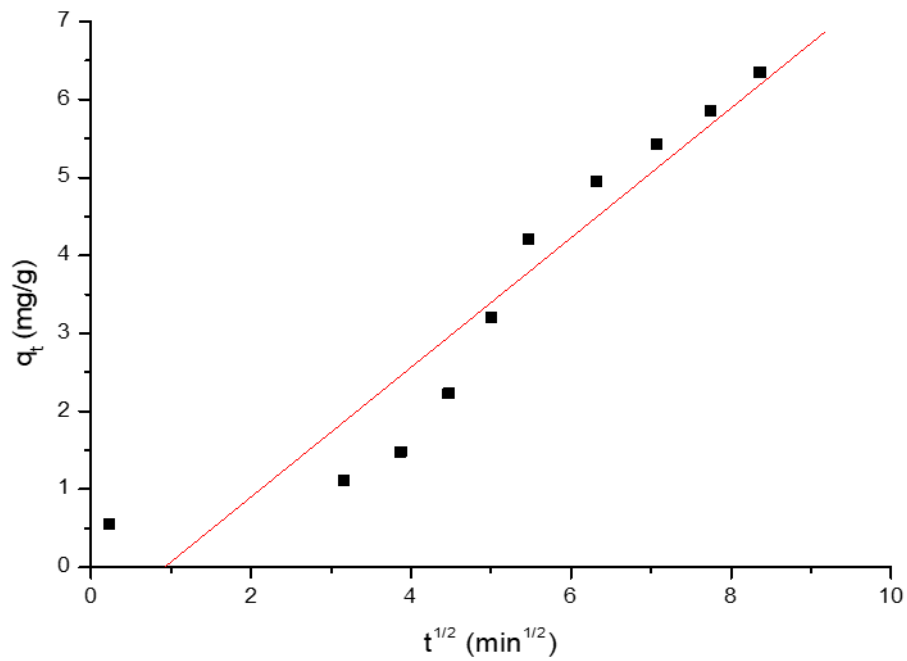


Figure III.17. Modèle diffusion intra-particulaire (charbon actif).

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

**Tableau III.2 :** Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthylorange.

	$q_e$ (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	5.03	2.83	0.21	0.004	7.71	0.94	0.0021	0.529	-0.087	0.97
Charbon actif	6.35	8.67	0.99	0.045	18.21	0.76	0.055	0.831	-0.762	0.95

Les résultats obtenus montrent que :

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé et proche à 1 plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. D'après les résultats illustré dans le tableau III.2, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-premier-ordre par rapport pseudo-deuxième-ordre. Nous voyons aussi que la quantité adsorbée par les deux adsorbants (brute et charbon actif) calculée par le modèle pseudo-premier-ordre est plus proche à la quantité adsorbée expérimentalement. Donc, on peut dire que la cinétique d'adsorption du méthyle orange sur la biomasse et le charbon actif étudiés est du pseudo- premier ordre. Dans le cas, la diffusion intra-particulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption. Lorsque les courbes  $qt = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

### III.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

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

### III.8.1. Modèle de Langmuir

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

Il est décrit par l'expression suivante :

$$q_e = q_{\max} \times \frac{b \times C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{III.6})$$

Où :

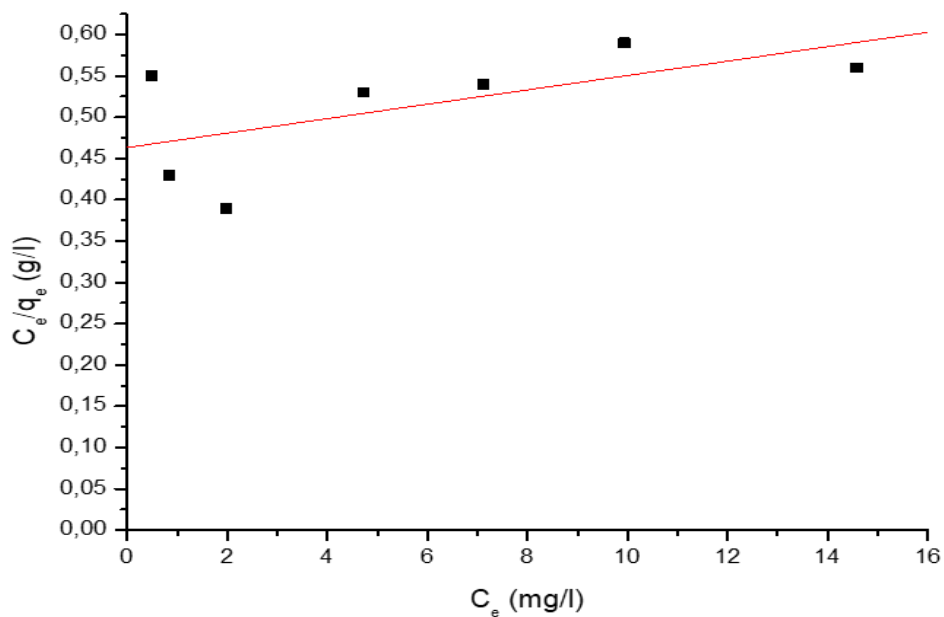
$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l) ;

$q_{\max}$  : quantité d'adsorption maximale en (mg/g) ;

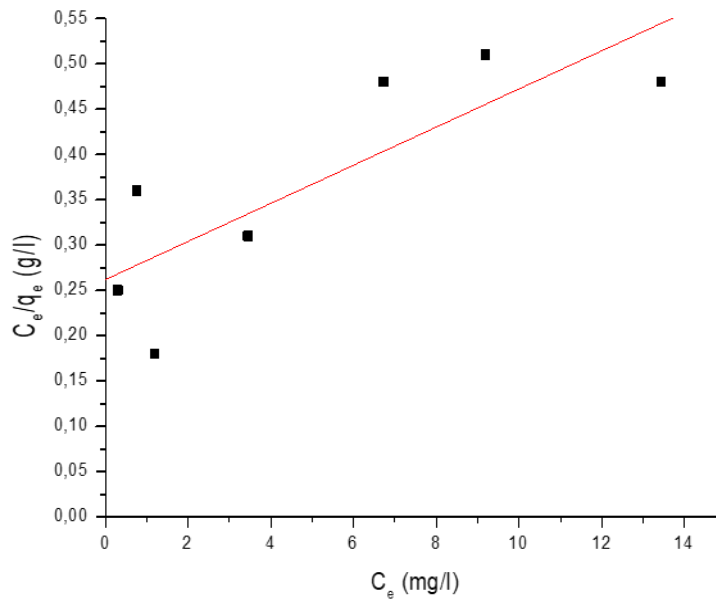
$b$  : paramètre de Langmuir ;

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{III.7})$$



**Figure III.18.** Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Langmuir.



**Figure III.19.** Isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.

### III.8.2. Modèle de Freundlich

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

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.8})$$

Où :

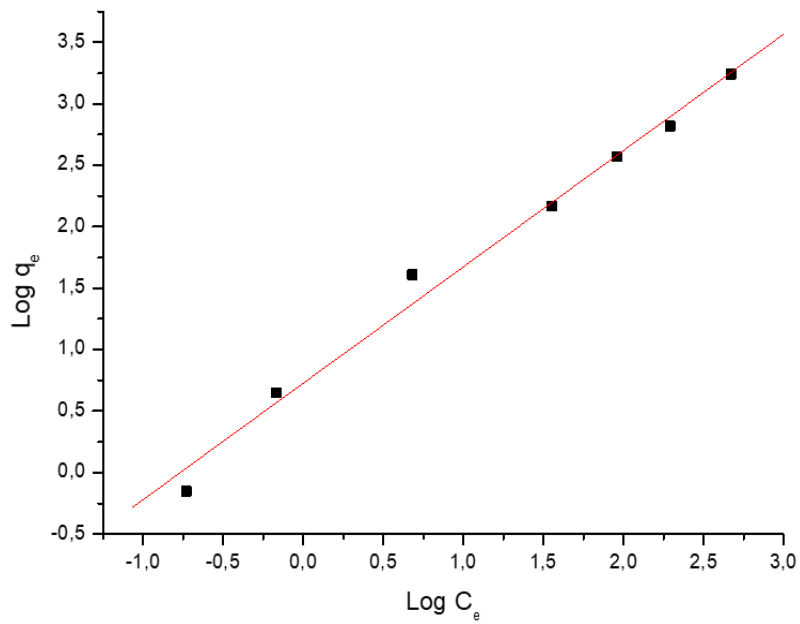
$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg/l).

$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

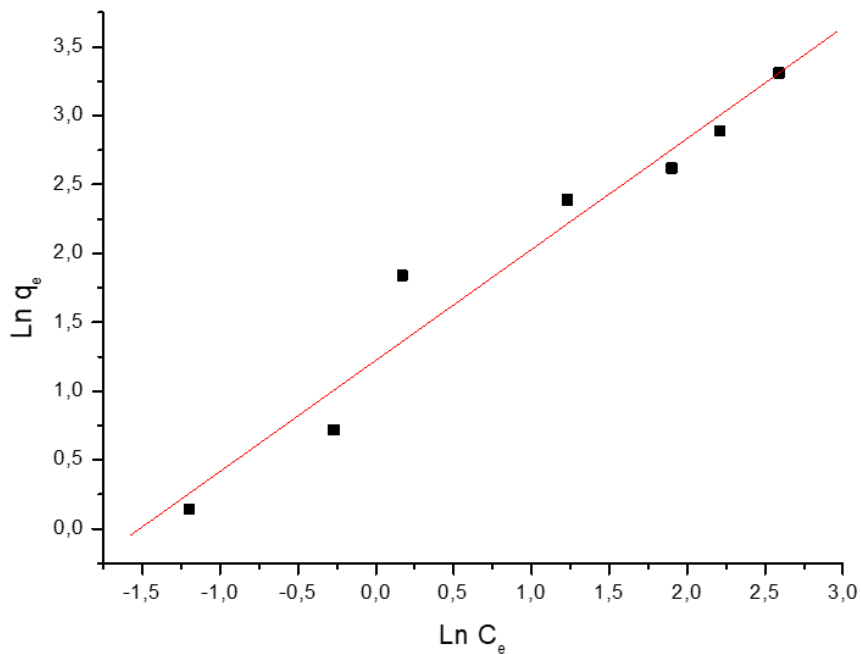
$K_f, n$  : des constantes de Freundlich ;

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.9})$$



**Figure III.20.** Isotherme d'adsorption de de méthyle orange sur la biomasse brute selon le modèle de Freundlich.



**Figure III.21.** Isotherme d'adsorption de de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Freundlich.

Les résultats des isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich du méthyle orange sur un bio-polymère sont présentés sur le tableau ci-dessous :

**Tableau III.3:** Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

	Langmuir				Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$R_L$	$K_L$	R	$1/n_f$	$K_F$	R
Brute	114.8	0.98-0.64	0.0188	0.62	0.946	2.072	0.99
Charbon actif	47.52	0.92-0.29	0.080	0.82	0.805	3.40	0.97

D'après ces résultats, nous remarquons que les coefficients de corrélation R obtenus par les deux modèles d'adsorption ne sont pas les mêmes pour l'adsorption du méthyle orange sur le résidu de thé brute et le charbon actif. Nous constatons qu'il y a une bonne corrélation entre les données expérimentales et le modèle de Freundlich, nous pouvons dire que le modèle de Freundlich est adéquat pour une bonne description de l'isotherme d'adsorption du méthyle orange sur le résidu de thé brute et le charbon actif.

Le facteur de séparation comprise entre 0 et 1 ( $0 < R_L < 1$ ) cela indique que l'adsorption sur les deux adsorbants 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 favorable selon le modèle de Freundlich

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

L'adsorption est la méthode la plus courante pour éliminer les colorants dans les eaux. Le charbon actif considéré comme un l'adsorbant le plus connue.

Cette étude a été réalisée en deux étapes :

La première est la préparation de l'adsorbant à partir des résidus de thé. Et la deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont montrés que :

- L'équilibre est atteint à partir de 70 min pour le charbon actif et de 110 min pour les résidus de thé (biomasse brute).
- L'étude de l'optimisation de la masse des deux adsorbants, nous a permet de conclure que la dose optimale est de 300 mg pour les deux adsorbants (brute et charbon actif).
- L'application des modèles cinétiques ont montré que le processus d'adsorption du méthyle orange sur la biomasse brute suit une cinétique de pseudo premier ordre et que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitant.
- L'isotherme de l'adsorption du méthyle orange sur les résidus de thé est bien représentée par le modèle de Freundlich. .
- Nous remarquons aussi que Le facteur de séparation  $R_L$  entre 0 et 1 donc l'adsorption est favorable pour les deux adsorbants selon le modèle de Langmuir.
- La valeur de  $\frac{1}{n}$  pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

En conséquence on peut considérer que notre étude a atteint ses objectifs et ouvre la voie à d'autres recherches pour une application plus large de ce type de supports à l'élimination d'autres polluants et plus particulièrement traitement des eaux

**Références  
bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] M. Pastoureau, Le petit livre des couleurs, 2ème Edition, Editeur Amazone, (2007).
- [2] A. Varichon , Couleurs pigments et teintures dans les mains des peuples, 1ème Edition, Editeur Seuil, (2005).
- [3] Y.R .Wang, et W. Chu, Degradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by a novel Electro-Fe(II) Oxane process using iron Sheet as the sacrificial anode, Water Research.
- [4] R.M. Christie, Colour Chemistry, A Brief Historical Perspective, RSC (2007).
- [5] G.P.A. Turner, Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour, Chapman and Hall, USA, 3ème Edition, (1988).
- [6] 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 de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [7] L. Zhang, H. Zhang, Y. Tian, Z. Chen, L. Han, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto sintering process red mud. Desalination and Water Treatment 47, (2012) 31–41.
- [8] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorant, Fiche d'allergologie dermatologie professionnelles hôpital Cochin, 2004.
- [9] M.St.C. Flett, J.Chem.Soc. (1948) 1441.
- [10] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res.39 (1979) 4412-4417.
- [11] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen.7 (1985) 101-120.
- [12] A.R. ndreozzi, V.Caprio , A.Insola, R.Marotta, Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, Catal Today 53, (1999) 51-59.
- [13] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6)1994, Lewis publisher, USA, 1994.
- [14] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.
- [15] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [17] Santé Canada, chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

- [18] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [19] C.Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19(1998) p.3.
- [20] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th: Chim: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [21] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ.Sc. Techn. 12(3) (1993) 405-414.
- [22] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.
- [23] Journal Algérien officiel: Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Décret executive N° 06-141 du 19 avril (2006).
- [25] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a steptowards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [26] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.
- [27] M. Crespio-Alonso, V.M. Nurshi, R. Bicsaz, Biomass against emerging pollution in wastewater of environment chem Eng,1, (2013) 1199-1204.
- [28] S. Sostar, R. Scheider, Guar gum as an environmental friendly alternative J. Dyes Pigment B9,(1998) 22-221.
- [29] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.
- [30] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars, G.D. Fowler., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, Water Sci. Technol. 36 (1997) 173-180.
- [31] S.H. Lin, Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 57 (1993) 387-391.
- [32] K.R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, Water Sci. Technol.36 (1997) 189-196.
- [33] T.S. Taylor, E.P. Jacobs, water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill,(1996) pp. 9.1-9.70.

- [34] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [35] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [36] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill, (1996) P. 401-1087.
- [37] S. Papic, N. Koprivanac, A.L.C. Bozic, Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [38] P.C. Pavan, E.L. Crepaldi, G.A. Gomes, J.B. Valim, Adsorption of sodium dodecyl sulfate on a hydrotalcite like compounds *J. Colloid and surface*, 154,(1999) 399-410.
- [39] Y. Seida, Y. Nakao, Removal of phosphate in dissolution coagulation process of layered double hydroxide, *Journal Engineering*, 34, (2001) 906-911.
- [40] N. Descoins, S. Deleris, R. Lestienne, Energy efficiency in wastewater treatment plants, 41, (2012) 153-164.
- [41] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98(2003) 91-106.
- [42] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, degradation of an azo dye by sodium hypochlorite, *Dyes Pigments* 36, (1998) 313-32
- [43] Y.J.M. Montgomery (1985). *INS: Water traitement principales and designs*, Ed. J. Wiley & Sons, New York, 26 p
- [44] W.J.Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, (1991). Sorption phenomena in Subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water Res.* 25, 499-528 p.
- [45] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* (1980) Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls optimisation, isotherm and kinetic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 44, 646-653.

- [46] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir (1998) Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 ,409-426.
- [47] N. Barka (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir.
- [48] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, (1992). Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed.I.H. Suffet, M.J. Mc Guire.
- [49] W.J. Masschelein, (1996). « Processus unitaire du traitement de l'eau potable » Edition. CebedocSprgl, Belgique (Liège), 122 p.
- [50] F. Edeline (1998). « Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds », tribune de l'eau N° 565,5 édition Cebedoc, Liège, 54 p.
- [51] F. Edeline (1998). « L'équation physico-chimique, Théorie et technologie des eaux » Edition. Cebedoc Sprgl, Belgique (Liège), 84 p.
- [52] R. Desjardins, (1990). Le traitement des eaux. 2ème Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique, Montréal, 22 p.
- [53] Site web : <http://www.thermique55.com/principal/sorption>. Consulté le 13 Mai à 21.00.
- [54] N Ladjal, 13/10/2013. Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organique. Mémoire de magistère, Université de Msila.
- [55] T Djidel, 21/04/2011. Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de magister, Université Med-Boudief, Oran.
- [56] S Aziri, 04/09/2012. Etude de l'adsorption du nickel par des biosorbants. Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [57] E. Errais, (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg. France.
- [58] S. Langeren, (1898). « About the theory of so-called adsorption of soluble substances» Handlinger,241, 39. 56 p

- [59] C.C. Travis, E.L. Etnier, (1981). A survey of sorption relationships for reactive solutes. *Journal of environmental quality*, 17 p.
- [60] Y. S. Ho; G. McKay, (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34, 451 p.
- [61] Weber, W.J., Morris, J.C, (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *Anal. Eng. Div, Amer. Soc. Civ. Eng* 8931, 63 p.
- [62] K.Liu, H.Li, Y.Wang, X.Gou, Y.Duan, (2015), Adsorption and removal of rhodamine from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene. *Colloids and Surfaces A Physicochem. Eng.* 477, 41 p.
- [63] L. Ming Sun, F. Meunier, (2003). Adsorption: aspects théoriques, technique de l'ingénieur, -Opérations Unitaires- Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, 8 p.
- [64] Site web : [http://www.reflexions.uliege.be/cms/c\\_7325/adsorbant-adsorption](http://www.reflexions.uliege.be/cms/c_7325/adsorbant-adsorption). Consulté le 22 Mai à 14.00
- [65] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll, (2014) "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic Press 2nd edition.
- [66] CH Sakher, 29/05/2016. Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative. Mémoire de master, Université larbi tebessi, Tebessa.
- [67] N. J. Krou. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [68] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, (1988). *Active Carbon*, New York, 482 p.
- [69] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate, (2007). Adsorption of malachite green on ground nuts shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27, 1129 p.
- [70] O. Joseph, (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, Université de Lyon, France.
- [71] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal, (1998) *Methods of Decoloration of Textile wastewaters*. *Dyes and Pigments* 37, 356 p.

- [72] N. Syna, M. Valix, (2003). Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering 16, 421 p.
- [73] M Gueye, 2008/2009. Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, Mémoire de master, institut international d'ingénierie d'eau et de l'environnement.
- [74] Jean Montseren, 1999 « Le thé dans le champ », dans Guide de l'amateur de thé : les thés du monde entier, Solar.
- [75] Degremont, 1989. Mémento technique de l'eau, Technique et documentation, tome 1, 24 25 p.
- [76] Djabri I, 1996. Mécanismes de la pollution et vulnérabilité des eaux de la Seybouse, origine géologiques, industrielles, agricoles et urbaines. Thèse de doctorat d'état, université d'Annaba, Algérie.