



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

Possibilité d'élimination d'un
colorant par adsorption sur un
charbon actif issu d'un déchet

Soutenu le 08/07/2023

Réalisé par :

- BOUKACHABIA Hiba
- SELLAOUI Oumaima
- SELLAOUI Malak

Encadré par :

Dr. BOUGDAH Nabil

Année Universitaire 2022- 2023

Remerciements

Avant tout nous remercions "Allah" tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté et la force pour accomplir ce modeste travail. Merci de nous avoir éclairé le chemin de la réussite.

On remercie nos parents d'être si patients, si généreux et tellement merveilleux, ils ont toujours été une source de motivation d'encouragements et de beaucoup de bonheur.

On souhaite aussi adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apportés leur aide et qui ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

On tient à remercier sincèrement Dr BOUGDAH Nabil enseignant à l'université 20 août Skikda, qui en tant que notre encadrant, s'est toujours présenté à l'écoute tout le long de la réalisation de ce mémoire ainsi que pour son aide et le temps qu'il a bien voulu nous le consacrer.

Merci à nos professeurs et enseignants d'avoir été là de nous avoir énormément appris par la qualité des enseignements qu'ils nous ont prodigués.

C'est encore un grand plaisir pour nous, d'adresser nos respectueux remerciement à tous les membres du jury CHAIB Nadjla, CHEKROUD Hassina et MEKHALIF Faiza d'avoir accepté de juger ce travail et nous faire bénéficier de leurs connaissances scientifiques et de leurs précieux conseils.

Sans oublier de remercier le personnel du laboratoire DRIUCHE Sabra pour leur accueil et leur aide.

Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.



DÉDICACE

À notre **Père**,

"L'épaule solide, l'œil attentif et le personne le plus digne de notre estime et de notre respect,

Aucune dédicace ne saurait exprimer notre sentiments,

À notre **Mère**,

"Tu nous as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que nous pouvons vous offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que nous vous portons.

En témoignage, je vous offre ce modeste travail pour vous remercier et pour vos sacrifies et pour l'affection dont vous nous toujours entoure,

Que Dieu vous protège et vous donne la santé et la langue vie.

À nos cher frères **ACHRAF** et

YASSER.

À notre petite princesse **RIMES.**

À notre grande famille.

À nos chères tantes.

À la famille **SELLAOUI** et la famille

BOUKAZOULA.

À nos amis d'amours **IMEN,BOUCHRA,**

AHLEM.

À notre amis et trinôme **HIBA,**

À tous ceux qui nous ont encouragés que ce soit de loin ou de près.

Malek et Oumaima.

DÉDICACE

A ma chère Mère

A mon cher Père

*Qui ont toujours été là pour moi par leurs encouragements et leurs
amours.*

*A mon cher Frère Akram
Qui m'a toujours soutenu et encouragé*

A tous les gens m'aiment

A mes amis et mes collègues dans ce travail, Malek et Oumaima

Hiba

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale	1
Partie théorique	
Chapitre I : Généralité sur le colorant	
I.1. Introduction.....	3
I.2. Historique.....	3
I.3. Définition.....	4
I.4. Classification des colorants.....	4
I.4.1. Classification chimique.....	4
A. Colorant azoïque.....	5
B. Les colorants anthraquinoniques.....	5
C. Les colorants indigoïdes.....	5
D. Les colorants xanthènes.....	6
E. Les colorants phtalocynines.....	6
F. Les colorants nitret nitrosés.....	7
I.4.2. Classification tinctoriale.....	7
A. Les colorants à mordant.....	8
B. Les colorants acides ou anioniques.....	8
C. Les colorants basiques ou cationiques.....	8
D. Les pigments.....	8
E. Les colorants de cuve.....	8
F. Les colorants dispersés.....	8
I.5. Toxicité des colorants.....	8
I.5.1. Les dangers évidents.....	8
Eutrophisation.....	8

Sous-oxygénation.....	9
Couleur, turbidité, odeur.....	9
I.5.2. Les dangers à long terme.....	9
Persistance.....	9
Bioaccumulation.....	10
Cancer.....	10
Sous-produits de chloration (SPC).....	10
I.6. Utilisation des colorants.....	10
I.7. Procédés de traitement des colorants.....	11
I.7.1. Méthodes biologiques.....	11
I.7.2. Méthodes chimiques.....	11
I.7.3. Méthodes physiques.....	12
A. Filtration sur membrane.....	12
B. Méthode physico-chimique : coagulation-floculation.....	12
C. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	13
 Chapitre II : Généralité sur l'adsorption	
II.1. Introduction.....	14
II.2. Historique.....	14
II.3. Généralité.....	14
II.4. Définition de l'adsorption.....	16
II.5. Application de l'adsorption.....	16
II.6. Nature de l'adsorption.....	16
II.6.1. L'adsorption physique.....	17
II.6.2. L'adsorption chimique.....	17
II.7. Mécanismes et cinétique d'adsorption.....	19
II.8. Les adsorbants : propriétés générales.....	20
II.9. Paramètres affectant de l'adsorption.....	20
II.9.1. Caractéristiques de la molécule.....	20
a) Taille des molécules adsorbé.....	20
b) Solubilité.....	21

c) PKa.....	21
d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée.....	21
II.9.2. Structure de l'adsorbant.....	21
II.10. Equilibre et isothermes d'adsorption.....	22
II.11. Classification des isothermes d'adsorption.....	22
A. Isothermes de type S.....	23
B. Isothermes de type L.....	24
C. Isothermes de type H.....	24
D. Isothermes de type C.....	24
II.12. Modèles d'isothermes d'adsorption.....	25
A. Isotherme de FREUNDLICH.....	25
B. Isotherme de LANGMUIR.....	26
C. Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R).....	27
II.13. Capacité d'adsorption.....	28
II.14. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption.....	28
La température du milieu.....	29
Le pH de la solution.....	29
La masse d'adsorption.....	29
La concentration initiale d'adsorbat.....	29
Le temps d'équilibre.....	29
Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	30
II.15. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	30
La surface spécifique.....	30
La structure de l'adsorbant.....	30
La polarité.....	30
 Chapitre III : Généralité sur le charbon actif	
III.1. Introduction.....	31
III.2. Généralité sur les charbons actifs.....	31
III.3. Définition.....	32
III.4. L'origine du charbon actif.....	32

III.4.1. Origine minérale	33
III.4.2. Origine végétale	33
III.4.3. Origine animale.....	33
III.5. Description et propriétés des charbons actifs	33
III.5.1. Charbon actif en poudre (CAP)	33
III.5.2. Charbon actif en grains (CAG).....	34
III.5.3. Charbon actif texture (CAT).....	34
Macropores	36
Micropores.....	36
Mésopores.....	36
III.6. Fabrication du charbon actif	36
III.6.1. La carbonisation.....	36
III.6.2. L'activation.....	37
III.7. Utilisation du charbon actif	38
III.7.1. Adsorbant	38
III.7.2. Médecine	39
III.7.3. Agroalimentaire	39
III.7.4. Support catalytique	39
III.7.5. Catalyseur	39
III.7.6. Filtration	39
III.7.7. Chimie	40
III.7.8. Industrie.....	40
III.8. Propriété du charbon actif	40
III.8.1. Propriétés texturales	40
III.8.2. Propriétés chimiques	41
III.9. Qualités et performances.....	42
III.9.1. Le taux d'humidité.....	42
III.9.2. L'indice d'iode.....	42
III.9.3. L'indice de bleu de méthylène	42
III.9.4. L'indice de phénol	42

III.9.5. L'indice de CTC ou CCl	42
Partie pratique	
Chapitre IV : Adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet et charbon actif	
IV.1. Introduction	43
IV.2. Préparation du charbon actif à partir d'os de poulet	43
IV.2.1. Préparation l'os de poulet brute	44
Lavage	44
Etape de séchage	44
IV.2.2. Préparation d'un charbon actif	44
IV.3. Les essais d'adsorption.....	44
IV.3.1. Influence du temps sur l'adsorption	44
IV.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant.....	47
IV.3.3. Influence de concentration initiale	48
IV.4. Modélisation des résultats de l'adsorption	49
IV.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	49
IV.4.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	49
IV.4.1.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre	51
IV.4.1.3. Diffusion intra-particulaire	53
IV.4.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	55
IV.4.2.1. Modèle de Langmuir	55
IV.4.2.2. Modèle de Freundlich.....	56
Conclusion générale	60

Bibliographie

Liste des figures

Figure I.1 : Formule chimique d'azoïque	5
Figure I.2 : Formule chimique de l'anthraquinoniques	5
Figure I.3 : Formule chimique d'indigoïde.....	6
Figure I.4 : Formule chimique de xanthène	6
Figure I.5 : formule chimique de phtalocynines.....	7
Figure I.6 : formule chimique des colorants nitré	7
Figure II.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	15
Figure II.2 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption	19
Figure II.3 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll.....	23
Figure III.1 : Structure chimique du charbon actif d'après Bansal et al.....	31
Figure III.2 : Différentes structures du charbon actif vues au microscope électronique à balayage MEB	32
Figure III.3 : Différentes forme de charbon actif.....	35
Figure IV.1 : Protocole de préparation du charbon actif partir d'os de poulet	43
Figure IV.2 : L'os de poulet après lavage	44
Figure IV.3 : Protocole pour déterminer le temps d'équilibre.....	45
Figure IV.4: Effet du temps de contact sur l'adsorption de rhodamine B.....	46
Figure IV.5: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de rhodamine B	47
Figure IV.6: Les différentes concentrations sur Jar-test	48
Figure IV.7 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption	49
Figure IV.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour le modèle pseudo-premier-ordre	49
Figure IV.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier-ordre.....	51
Figure IV.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour le modèle pseudo deuxième-ordre.....	52
Figure IV.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour le modèle pseudo-deuxième-ordre	52
Figure IV.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour diffusion intra-particulaire	53
Figure IV.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour diffusion intra-particulaire	54
Figure IV.14 : L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute selon le modèle de Langmuir	56
Figure IV.15 : L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif selon le modèle de Langmuir	56
Figure IV.16: l'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute selon le modèle	

deFreundlich.....	57
Figure IV.17: L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif selon le modèle de Freundlich	58
Schéma III.1: Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	38

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes	4
Tableau II.1 : Comparaison entre les deux types	18
Tableau III.1 : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre.....	33
Tableau III.2 : Les avantages et les inconvénients du charbon actif en granulé.....	34
Tableau III.3 : Classification de la forme des charbons actif	35
Tableau III.4 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	36
Tableau IV.1 : Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra- particulaire pour rhodamine B.....	54
Tableau IV.2 : Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich....	58

Liste des abréviations

CA : Charbons actifs

CAG : Charbons actifs en grain

CAP : Charbons actifs en poudre

CAT : Charbons actifs texture

COV : Composés organique volatils

DCO : Demande chimique en oxygène

SPC : Sous-produits chloration

THM : Trihalométhane

UV : Ultraviolet

C₀ : Concentration initiale de la solution en Rhodamine B en (mg/g)

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

m: masse du support solide, en (g).

q_e: Quantité adsorbée du RhB, en (mg/g).

V: Volume de la solution, en (l).

K₁: La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (mm).

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

K₂: Constante de la 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).

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

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

K_f, n: Des constantes de Freundlich.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale

La pollution des eaux et des sols, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants etc.) ou agricole (pesticides, engrais....etc.) est devenue actuellement un problème crucial est une grande inquiétude, puisque elle constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. L'élimination de ces polluants à partir des rejets liquides est très souvent réalisée. Par des traitements physicochimiques classiques tels que la décantation, coagulation floculation, oxydation etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

L'un des importants polluants ce sont des colorants, un fois ils dissout dans l'eau ils seront parfois difficile à traiter car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui le rend plus stables et difficiles à être biodégrader donc prouvent constituer des facteur de risque pour notre santé et de nuisance pour notre environnement, donc il est nécessaire de limiter la plus possible ces polluants on mettent on place une moyenne de traitement adapté Comme une unité de décoloration.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteur industriel tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industriels alimentaire et cosmétique.

Les colorants ont la réputation d'être de la substance toxique et persistante dans l'environnement: il nécessite des techniques physico-chimiques pour les dégrader. Il existe plusieurs méthode physique, chimique, biologique pour traiter et décolorer des effluents pollué tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire l'oxydation chimique l'ozonation échange d'ion, la méthode électrochimique et l'adsorption etc.

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Est devenue une méthode analytique de choix très efficace simple dans son utilisation.

Le principe de trainement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé l'adsorbant il existe dans la littérature. Plusieurs matériaux solides (argile, zéolite, alumine activée, biomasse, résidu agricole charbon actif). Pouvant utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

L'objectif de ce travail est de modéliser les isothermes d'adsorption et la cinétique d'adsorption des résultats d'adsorption de méthyle orange sur un l'os de poulet.

Ce mémoire comporte essentiellement quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution des eaux par les colorants et décrit leurs origines, compositions, caractérisation des groupements fonctionnels, impacts sur l'eau, le sol et sur la sante humaine.

Consacré à la présentation des généralités sur l'adsorption essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption et les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène c'est le deuxième chapitre.

La troisième chapitre s'intéresser sur une généralité sur le charbon actif. Dans le quatrième chapitre nous présentons la procédure expérimentale (protocoles et méthodes) mise en place au cours de cette étude et les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin nous terminons par une conclusion générale résumant l'ensemble des résultats obtenus

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITÉ
SUR LES
COLORANTS

I.1. Introduction

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Des populations primitives ont utilisé les peintures pour les décors corporels, les anciens égyptiens ont aussi utilisés les colorants pour teindre les rupestres et les céramiques. A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du 19^{ème} siècle. Après, ils ont été remplacés progressivement par les colorants synthétiques. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. Aujourd'hui les colorants constituent une matière de base dans de nombreuses industries comme le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmaceutique, le cosmétique, etc. [2]. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [3]. Leur déversement dans les milieux aquatiques représente une menace sérieuse pour la population humaine et l'environnement.

I.2. Historique

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, jusqu'à l'histoire antique ou les égyptiens ont synthétisés des colorants à base de minerais [4].

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858. Les colorants ont été appliqués quotidiennement pour la peinture

et la teinture du papier et du vêtement [5]. Au début de 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

I.3. Définition

Les colorants sont typiquement en fonction des groupes structuraux et de la couleur, ainsi que par charge ionique lors de la dissolution en solution aqueuse [6]. Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes (tableau I.1) et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques anthracène, perylène...) [6].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes [7].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (G>C=S)	Groupements donneurs d'électrons (les métaux et les groupes alkyles)

I.4. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques [8]. Les colorants sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur domaine d'application [9].

I.4.1. Classification chimique

La classification chimique est la fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore.

A. Colorant azoïque : sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques (figure I.1) ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [10].

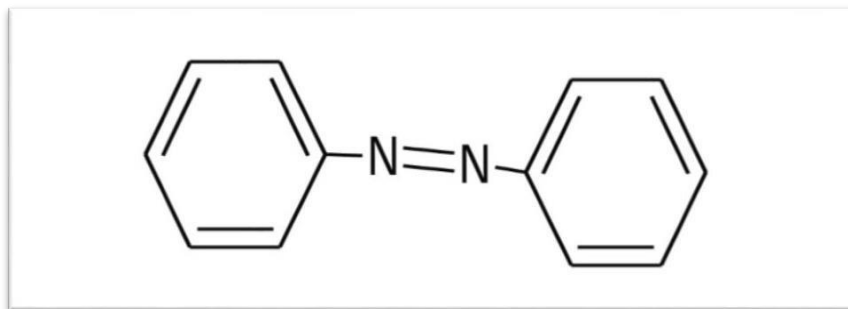


Figure I.1 : Formule chimique d'azoïque.

B. Les colorants anthraquinoniques : Ce sont les dérivés de 9,10-anthraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ (figure I.2) [10].

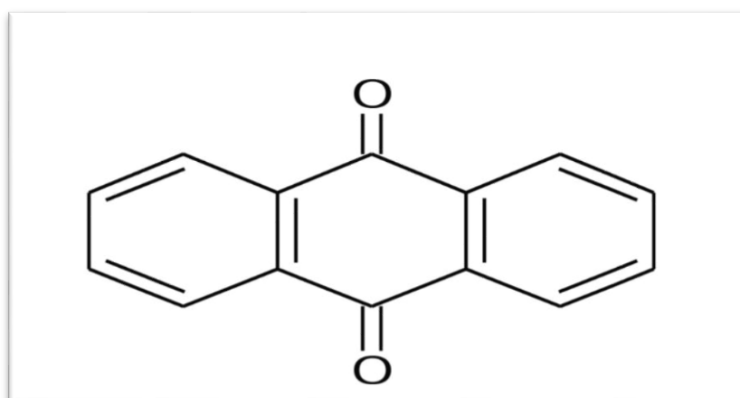


Figure I.2 : Formule chimique de l'antraquinoniques.

C. Les colorants indigoïdes : leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants

indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (figure I.3) [8].

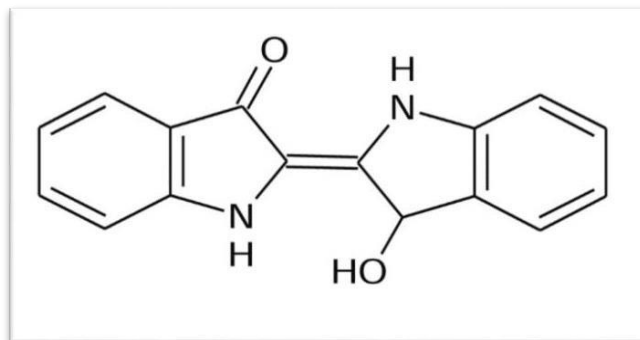


Figure I.3 : Formule chimique d'indigoïde.

D. Les colorants xanthènes : ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (figure I.4) [11].

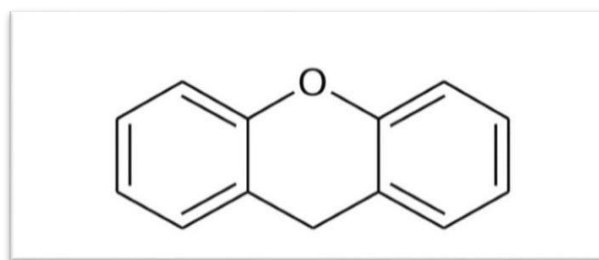


Figure I.4 : Formule chimique de xanthène.

E. Les colorants phtalocynines : ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition (figure I.5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....) [11].

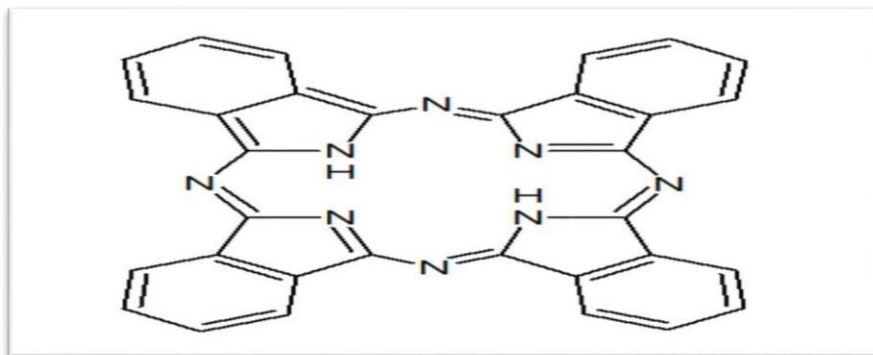


Figure I.5 : formule chimique de phtalocynines

F. Les colorants nitret nitrosés : ces composés constituent une classe de colorants très limité en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur cout modéré (figure I.6). Leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [12].

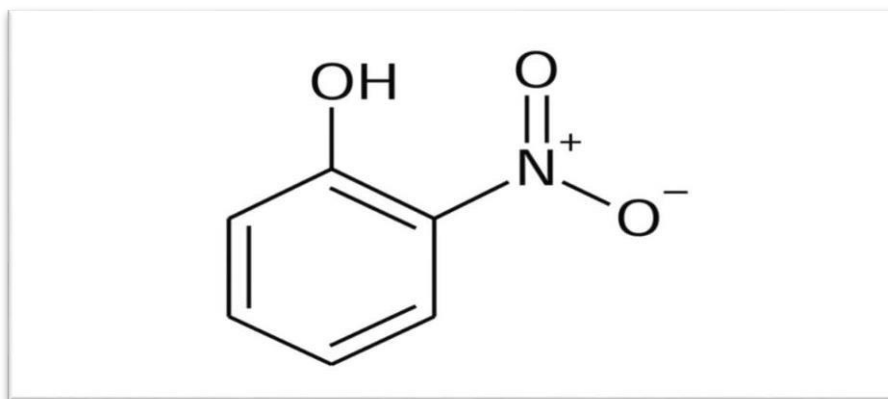


Figure I.6 : formule chimique des colorants nitrés.

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. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [13].

A. Les colorants à mordant : ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [12].

B. Les colorants acides ou anioniques : solubles dans l'eau, ces colorants permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) au bain légèrement acide [13].

C. Les colorants basiques ou cationiques : les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont principalement utilisés pour colorer la laine, la soie ainsi que quelque nylon et polyester. Les colorants basiques sont des dérivés mono- ou diazoïques ainsi que les dérivés azino [14].

D. Les pigments : les pigments sont des molécules insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite d'ajouter des liants pour assurer la cohésion avec le support [14].

E. Les colorants de cuve : les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement utilisés sur le coton, le lin et autre fibres cellulosiques [15].

F. Les colorants dispersés : les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu soluble dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture [15].

I.5. Toxicité des colorants

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

I.5.1. Les dangers évidents

➤ Eutrophisation

L'eutrophisation des milieux aquatiques est provoquée par l'augmentation de la concentration des nitrates et des phosphates dans le milieu. La dégradation des colorants sous l'action des microorganismes produit 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 [16].

➤ **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan 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 [17].

➤ **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al, ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [18].

I.5.2. Les dangers à long terme

➤ **Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [19]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique

- 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 substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

➤ **Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [20].

➤ **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [21]. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [22], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [23].

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

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [24] pouvant atteindre plusieurs dizaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [25,26].

I.6. Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Pigments (industrie des matières plastiques).
- Encre, papier (imprimerie).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).

- Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- Carburants et huiles (industrie automobile etc...).
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [27].

I.7. Procédés de traitement des colorants

I.7.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur 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'oxygène).

I.7.2. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [28]. Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée 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 établi [29]. Mais l'oxydation seule par $H-O$, n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al [30]. Ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite,

les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [31].

I.7.3. Méthodes physiques

A. Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran [32 ,33]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la 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 dans 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 [35] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés et de leur mise en œuvre.

B. Méthode physico-chimique : coagulation-floculation

Sous le terme de coagulation floculation, 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 formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun (sulfate d'Aluminium) 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].

Par ailleurs, la coagulation floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Par ailleurs, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires. Plusieurs travaux relatifs au traitement des rejets liquides des teintureries textiles contenant des colorants azoïques sulfonés ont été publiés. Les procédés employés pour leur élimination font généralement appel aux techniques de floculation, coagulation [37].

C. 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. Nous y reviendrons dans la suite de cette étude. Par ce procédé le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'un des adsorbants les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [38].

CHAPITRE II :
GÉNÉRALITÉ
SUR
L'ADSORPTION

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée. C'est l'adsorption de sa découverte historique à ses nombreux types, méthodes et divisions. Et ensuite comment modéliser le travail sur les modèles cinétiques et isotherme.

II.2. Historique

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par suite début du 20^{ème} siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques.

Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [39].

II.3. Généralité

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption c'est un phénomène de surface, à distinguer de l'adsorption, phénomène de profondeur.

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contigues:(gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide), (solide/solide), et pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

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

La dynamique d'adsorption obéit d'abord au processus de transport jusqu'à la couche limite de diffusion qui entoure la particule d'adsorbant, puis transport à travers la couche limite, puis diffusion à l'intérieur des pores (microporosité), et enfin réaction (physique ou chimique) à la surface interne de l'adsorbant. Lors de la mise en présence d'un matériau adsorbant et d'une substance chimique, la concentration dans le liquide atteinte à l'équilibre C_e (kg/L) est reliée à la concentration de ce même polluant adsorbé en phase solide Q_e (mol/kg ou kg/kg), par une relation mathématique « $Q = f(C)$ » appelée isotherme d'adsorption [40].

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van der waals [41].

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption, comme montre (la figure II.1) [42].

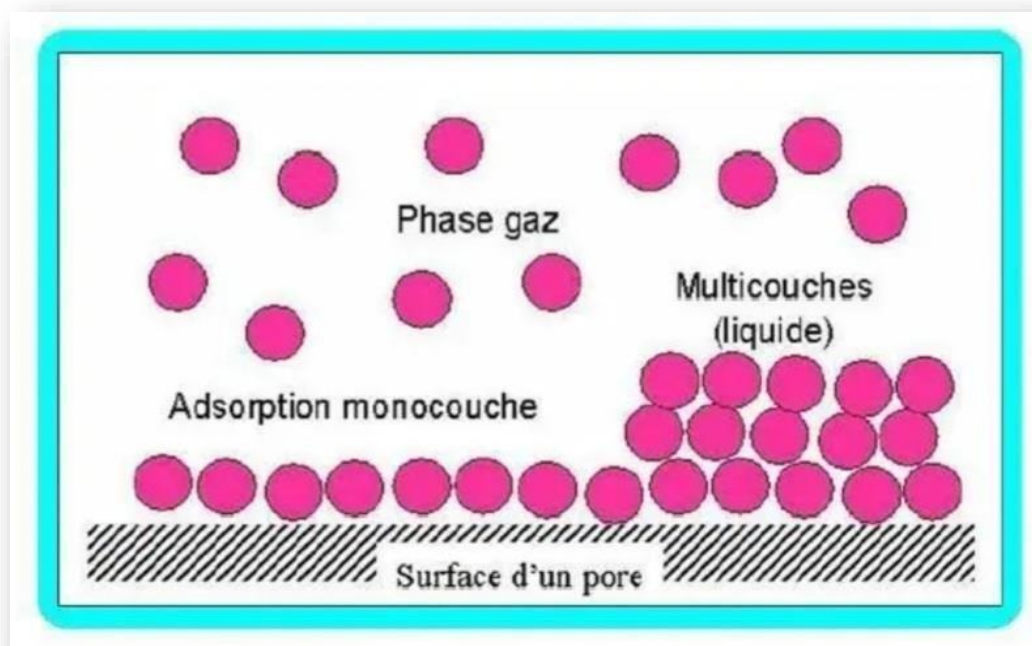


Figure II.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

II.4. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, se fixent sur une surface solide, dite adsorbant. C'est un processus physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption par un solide peut être définie aussi comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité. L'adsorption est un processus réversible. Le phénomène inverse, appelé désorption, dépend très étroitement du mécanisme de l'adsorption [43].

II.5. Application de l'adsorption

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses [44]. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides;
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales;
- Le traitement des eaux;
- Le raffinage des produits pétroliers;
- La catalyse de contact;
- La déshumidification et la désodorisation de l'air;
- Dessiccation de produits organiques industriel.

II.6. Nature de l'adsorption

Selon la nature des forces qui retiennent la molécule adsorbée à la surface du solide, on distingue deux types d'adsorption :

II.6.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique ou la physisorption c'est le processus résulte des forces d'interactions de nature physique, comme les forces de Van Der Waals et les liaisons d'hydrogène [45].

Dans ce processus les molécules de l'adsorbat se fixe sur l'interface du solide et se déplace librement, elle est rapide et généralement limitée par la diffusion. C'est aussi réversible et peu spécifique, elle se produit à des basses températures, et est caractérisée par une énergie d'adsorption multicouches considérément faible [46].

Elle peut se faire en monocouche ou multicouche [46].

II.6.2. L'adsorption chimique

Dite chimisorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. Habituellement la chimisorption est une adsorption activée, mais l'existence d'une énergie d'activation n'est pas un critère nécessaire de cette adsorption, car elle peut se produire sans elle. De plus l'absence d'une énergie d'activation n'est pas un indice nécessaire, de l'adsorption physique (adsorption non activée). L'adsorption activée se distingue de l'adsorption non activée, par le fait que le système consomme une certaine, quantité d'énergie ($E_{activation}$) qui est par la suite restituée quand l'adsorption a eu lieu. En l'absence d'énergie d'activation les deux types d'adsorption sont distingués par le caractère de leur cinétique [47].

Tableau II.1 : Comparaison entre les deux types [48]

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaisons	Van Der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal/mol	>10 Kcal/mol
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Lente
Formation des couches	Multicouches	Monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique

II.7. Mécanismes et cinétique d'adsorption

L'adsorption se déroule en quatre étapes:

1. Diffusion au cœur de la solution (bulk diffusion): c'est la diffusion de l'adsorbat dans la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant. C'est une étape relativement rapide et dépendant des conditions hydrodynamiques.
2. Diffusion externe (diffusion de film ou diffusion extragranulaire) : elle consiste en la diffusion de l'adsorbat à travers le film de particules couvrant directement la surface de l'adsorbant.
3. Diffusion interne (diffusion intraparticulaire, diffusion intragranulaire ou diffusion de pores): Elle concerne la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule (dans son réseau poreux) vers les sites actifs.
4. Adsorption du soluté à l'intérieur des particules de l'adsorbant: elle consiste en l'interaction physique et/ou chimique des molécules de l'adsorbat avec les sites actifs de l'adsorbant [49].

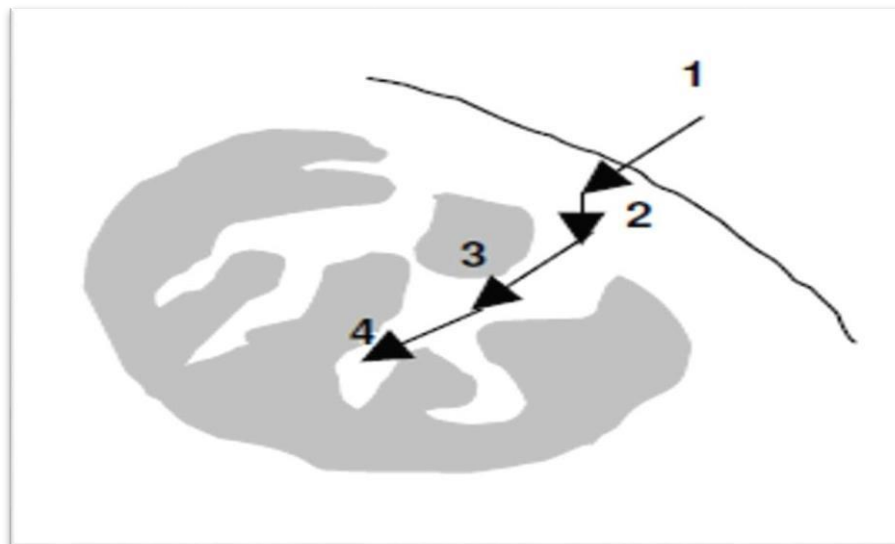


Figure II.2 : Différentes étapes de la cinétique d'adsorption [49].

II.8. Les adsorbants : propriétés générales

Les premiers adsorbants utilisés, il y a plusieurs siècles, furent les argiles et les terres décolorantes, puis à la fin du XIX^{ème} 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 [50]. Seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques supérieures à $100\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ [51]. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm. Les adsorbants sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique ou leur polarité. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbables à la surface interne d'adsorption, il est donc possible de caractériser les adsorbants par la distribution de la taille des pores, et donc de choisir tel ou tel adsorbant pour une séparation particulière [52].

II.9. Paramètres affectant de l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat. Peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [53]. Il s'agit des paramètres suivants :

II.9.1. Caractéristiques de la molécule

a) **Taille des molécules adsorbés:** D'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que

celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

b) Solubilité : Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

c) PKa : un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donne la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pka [54, 55, 56].

d) 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.

II.9.2. Structure de l'adsorbant

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui va alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques énormes (600 à environ 1200 m².g.) [57].

D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [58].

II.10. Equilibre et isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée Q d'un soluté par unité de masse m de l'adsorbant en fonction de la concentration adsorbée à l'équilibre C_e . Le calcul de la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant peut être effectué selon l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)v}{m} \quad (\text{IV.I})$$

Où, Q_t est la quantité adsorbée exprimée en milligramme de soluté par gramme d'adsorbant (mg. G⁻¹). C_0 et C_t sont, respectivement, les concentrations (mg. L⁻¹) du soluté dans l'effluent oléicole initiale et à l'instant t . V est le volume de l'effluent (L) et m est la masse de l'adsorbant (g) [59].

A l'équilibre la relation devient :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (\text{IV.2})$$

où. Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre exprimée en milligramme de soluté par gramme d'adsorbant (mg, g⁻¹), C_e est la concentration du soluté dans l'effluent à l'équilibre (mg. L⁻¹).

II.11. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes ont été classées en quatre types : type-C, type-L, type-H et type-S (Figure II.3). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérées comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [60].

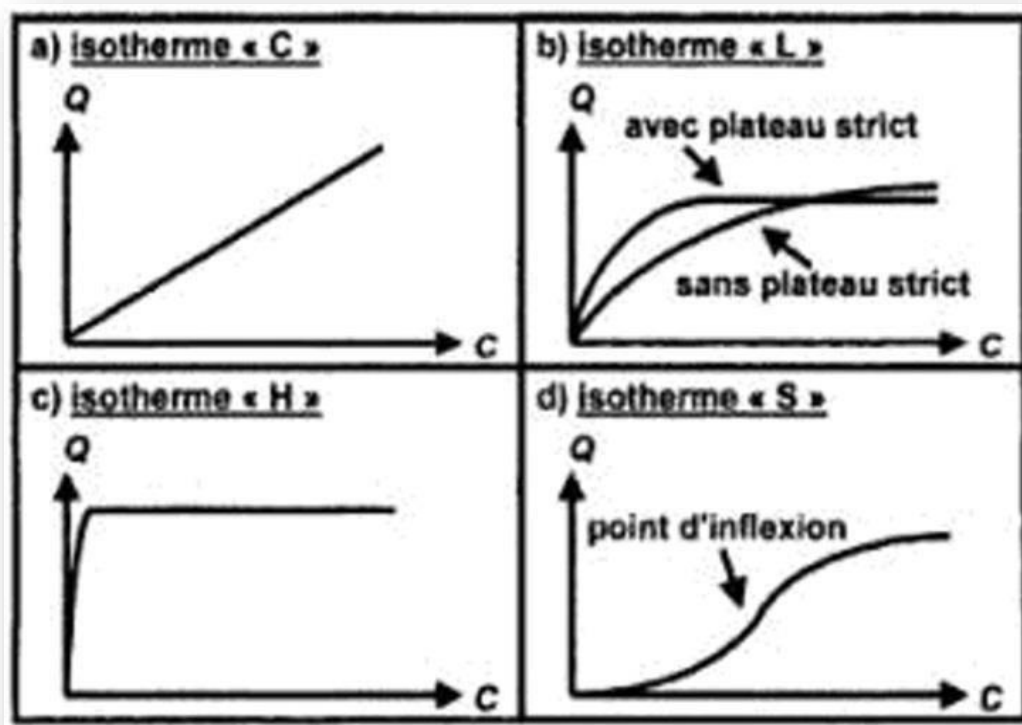


Figure II.3 : les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et coll.

Les formes d'isothermes distinguées sont :

a. Isothermes de type S

l'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbant. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion (Figure II. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une affinité médiocre avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité. [61] Ce phénomène d'adsorption par coopération, est également observé pour les surfactants. [62,63] La présence d'un

ligand soluble peut également conduire à ce type d'isotherme pour l'adsorption des métaux. En effet, à faible concentration, l'adsorption est limitée par la complexation en solution avec le ligand. Mais quand la concentration en métal dépasse celle du ligand, alors le métal est adsorbé sur la surface solide.

b. Isothermes de type L

Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Figure II.3). Ceci suggère une saturation progressive de l'adsorbant [64]. On distingue généralement deux sous groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme «L» à partir de données expérimentales.

c. Isothermes de type H

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente à l'origine est très élevée (Figure II.3). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé possède une grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible [65].

d. Isothermes de type C

Enfin, l'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Figure II.). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé «coefficient de distribution» ou «coefficient de partage» : K_d ou k_p ($L.kg^{-1}$) [64]. L'isotherme «C» est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour de faibles concentrations, comme celles généralement observées lors de la pollution des eaux

naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

II.12. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité (Q_e) de composés adsorbés à l'équilibre et à température constante sur les adsorbants en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e). L'établissement d'une isotherme d'adsorption s'accompagne très souvent d'une modélisation comme c'est le cas avec les données des cinétiques. Un très grand nombre de modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant adsorbât depuis les modèles les plus simples élaborés par Freundlich et Langmuir des modèles plus complexes tel que Temkin, Les principaux modèles utilisés pour l'adsorption des molécules organiques sont :

a. Isotherme de FREUNDLICH

Ce modèle de sorption [66] est utilisé à de nombreux cas notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec interactions possibles entre les molécules adsorbées. L'isotherme est exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

où, Q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g), C_e est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹), K_f et $\frac{1}{n}$ sont des constantes de Freundlich.

Les constantes de l'isotherme de Freundlich peuvent être déterminées en traçant $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$ en utilisant l'équation logarithmique suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} = \ln C_e$$

où, $\frac{1}{n}$ est la pente de la droite $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ et $\ln K_f$ est l'ordonnée à l'origine. La constante $\frac{1}{n}$ donne une indication sur l'intensité de l'adsorption, et selon Hamdaoui et al. [67], elle est favorable quand $\frac{1}{n}$ est compris entre 2 et 10, modérée pour $\frac{1}{n}$ compris entre 2 et 1, faible pour $\frac{1}{n}$ inférieur à 1 et linéaire quand cette constante tend vers 1.

b. Isotherme de LANGMUIR

Ce modèle d'isotherme [68] est très fréquent. Il est valable pour une adsorption en monocouche à la surface de l'adsorbant où l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins [69]. L'équation empirique de Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e}$$

où, Q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g⁻¹),

Q_{max} est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant (mg. g⁻¹),

C_e est la concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)

K_L est la constante d'équilibre de Langmuir caractéristique de l'adsorbant (L. mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation de LANGMUIR est donnée par l'équation A.IV.6, de pente $\frac{1}{Q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{max} \cdot K_L}$ ce qui permet de déterminer les deux paramètres Q_{max} et K_L

$$\frac{C_e}{Q_{eq}} = \left(\frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} \right) + \frac{1}{Q_{max}} C_e$$

La viabilité de l'isotherme de Langmuir peut encore être expliquée à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0}$$

Si: $R_L > 1$, l'isotherme d'adsorption est défavorable :

$R_L = 1$, l'isotherme d'adsorption est linéaire ;

$0 < R_L < 1$, l'isotherme d'adsorption est favorable;

$R_L = 0$, l'isotherme d'adsorption est irréversible.

c. Isotherme de DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

C'est un modèle essentiellement utilisé pour décrire l'adsorption des gaz sur des surfaces microporeuses et parfois sur certaines surfaces non poreuses. Ce modèle est utilisé pour spécifier si l'adsorption est physique ou chimique [70]. Il est décrit par la relation suivante:

$$q_e = q_{max} \cdot \exp \left(-\beta' \cdot R \cdot T \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \right)^2$$

où, q_{max} est la capacité de saturation théorique (mg g⁻¹), β' est une constante liée à l'énergie d'adsorption (mole². kJ²), R est la constante des gaz parfait (8,314.10⁻³ kJ mole⁻¹. K⁻¹), T est la température de la solution (K) et C_e est la concentration à l'équilibre des CPT dans la solution (mg. L⁻¹).

La linéarisation de l'équation de Dubinin-Radushkevich est donnée par la relation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(q_{max}) - \beta' \cdot R^2 \cdot T^2 \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right)^2$$

La constante β' est reliée à l'énergie libre E_D par la relation :

$$E_D = \frac{1}{\sqrt{2Q'}}$$

La valeur " E_D " permet de déterminer la nature du processus d'adsorption physique ou chimique.

Selon la littérature [71, 72]

Si: $E_D < 8 \text{ kJ. mole}^{-1}$, le processus d'adsorption est physique;

E_D est compris entre 8 et 16 kJ. mole^{-1} , l'adsorption est un processus d'échange d'ions;

$E_D > 16 \text{ kJ. mole}^{-1}$, le processus est dominé par la diffusion intra-particule (*chimique*).

II.13. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante:[73]

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

II.14. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption, les plus importants sont :

- **La température du milieu**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ [74].

- **Le pH de la solution**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [75].

- **La masse d'adsorption**

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant [75].

- **La concentration initiale d'adsorbât**

La concentration initiale de polluant est un paramètre qui influe sur la capacité d'adsorption [76].

- **Le temps d'équilibre**

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées [77].

- **Facteurs caractérisant l'adsorbat**

Toutes les substances ne sont pas adsorbables de la même manière. La capacité de rétention d'un polluant est fonction de:

- L'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- La structure et la taille des molécules (un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat).
- La solubilité (moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée) [78].

II.15. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique** : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption
- **La structure de l'adsorbant** : l'adsorption d'une substance croit avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.
- **La polarité** : les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps POLAIRES, ET LES SOLIDES APOLAIRES ADSORBENT LES CORPS APOLAIRES [78].

CHAPITRE II :

GÉNÉRALITÉ

SUR LE

CHARBON

ACTIF

III.1. Introduction

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Il s'agit d'une structure amorphe présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles.

III.2. Généralité sur les charbons actifs

Le charbon actif est historiquement parlant le premier matériau adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé dans l'Égypte antique. Il est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets (carbone de type sp²) Figure III.1. Ces feuillets sont plus ou moins organisés sous forme d'empilements de quelques dizaines (ou moins) de feuillets en une structure de type papier froissé, traversée de pores allant de quelques Angströms à quelques dizaines de nanomètre. Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur [79]. La structure interne du carbone activé est constituée d'un assemblage plus ou moins aléatoire de feuillets élémentaires aromatiques. L'espace entre ces feuillets constitue la microporosité du charbon. L'aspect aléatoire de la distribution de taille de pores peut rendre la sélectivité du matériau très faible.

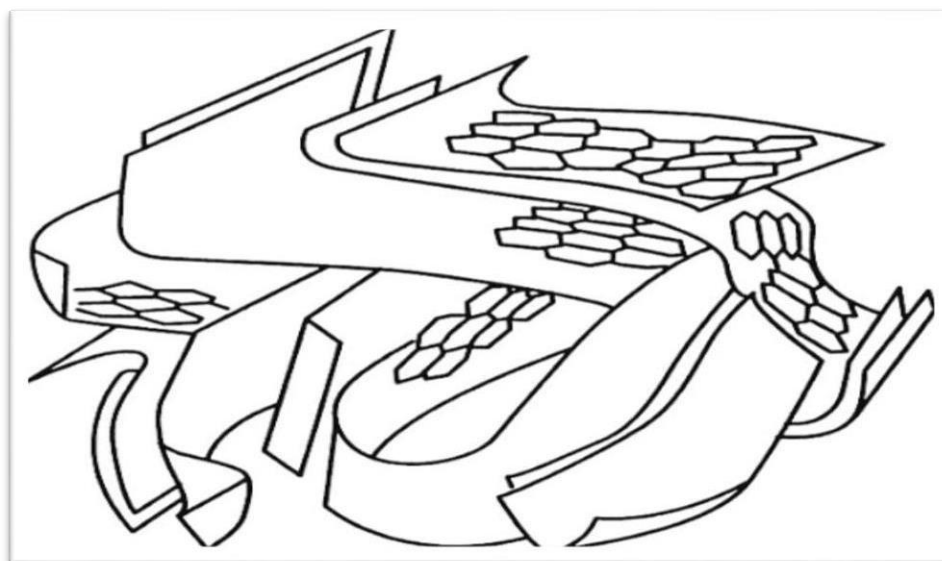


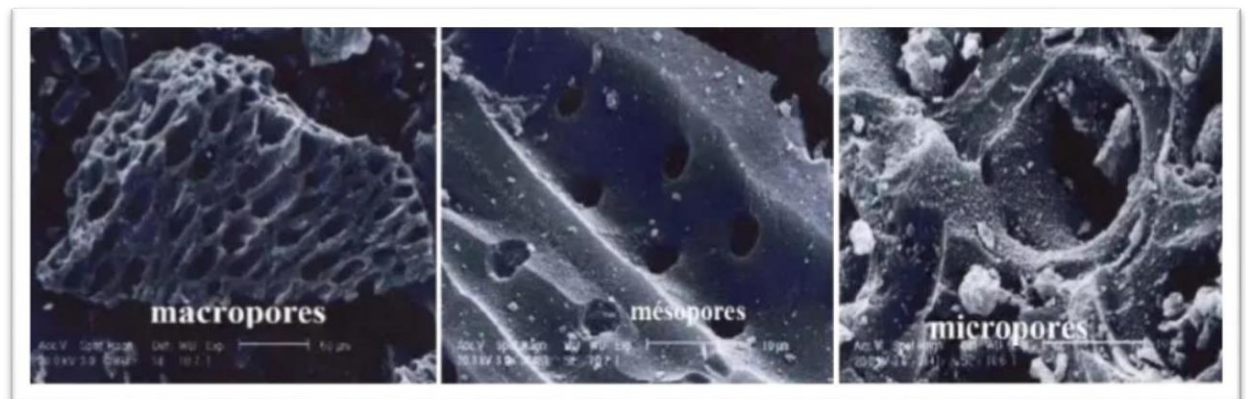
Figure III.1 : Structure chimique du charbon actif d'après Bansal et al [80]

III.3. Définition

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toute matière première organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Une fois, ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement dans des fours d'activation. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active [81].

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [82].

Le charbon actif est un adsorbant physique [83]. Non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée par des macropores et majoritairement par des micropores et des mésopores comme représenté sur la (Figure III.2) [81].



GOB 50 um sur 339 X

TPGO 10 um sur 3141 X

TC GO 10 um sur 3148 X

Figure III.2 : Différentes structures du charbon actif vues au microscope électronique à balayage MEB [84]

III.4. L'origine du charbon actif

Le charbon actif peuvent être obtenues à partir d'un plusieurs nombre de matériaux contenant le carbone, ce matériaux sont le suivante [85] :

III.4.1. Origine minérale

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

III.4.2. Origine végétale

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

- ❖ Déchets agricoles non utilisables exemple: Noyaux de fruit, coque de noix de coco, bagasse de canne à sucre.
- ❖ Paille et enveloppes de céréales exemple: blé et riz.
- ❖ Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple: Bouleau, chêne, eucalyptus, lignite.

III.4.3. Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi à partir de leur sang voire de leur chair.

III.5. Description et propriétés des charbons actifs

Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications:

III.5.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100 m. Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides [81].

Tableaux III.1. Les avantages et les inconvénients du charbon actif en poudre: [86]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ charbon actif Le en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granule. ➤ Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. ➤ L'adsorption est rapide dans la mesure ou une grande partie de la surface de contact est directement disponible. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde. ➤ Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. ➤ La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

III.5.2. Charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif en grain ou en granulé CAG est formé de particules de 0,5 à 10 mm Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [81].

Tableaux III.2. Les avantages et les inconvénients du charbon actif en granulé : [86]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ➤ La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. ➤ Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants. ➤ Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ La cinétique d'adsorption est Lente. ➤ Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon ,nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas. ➤ Cout : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

III.5.3. Charbon actif texture (CAT)

Il est fabriqué différemment des charbons actifs en grains ou en poudre, c'est à dire que la matière première carbone est finement broyée puis soumise à une oxydation partielle sous air. Un liant est ajouté à cette poudre afin d'obtenir une pâte qui par un dispositif d'extrusion produit des extrudés cylindriques de diamètre et longueur déterminés (0,8 à 5) mm de diamètre jusqu' 10 mm de longueur). Ces extrudés sont ensuite carbonisés dans un four rotatif 900°C puis activés sous flux gazeux. Ces matériaux sont surtout employés pour les applications en phase gazeuse [81].



Figure III.3 : Différentes formes de charbon actif

Tableau III.3 : Classification de la forme des charbons actifs [87]

Type de CA	Granulométrie	Avantages	Inconvénients	Applications
CAP	Inférieure à 0,2 mm	-Bonne capacité d'adsorption -Recyclable	Quantité importante	Traitement en phase gazeuse et aqueuse
CAG	Supérieure à 0,4 mm	Bon filtre		Traitement en phase aqueuse
CAT		Meilleure cinétique d'adsorption	Risques de déchirement pour des débits de fluide élevés	Traitement en phase gazeuse

Selon la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

Tableau III.4 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC [87].

Les pores	Rayons des pores (nm)	Volumes poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surfaces spécifiques (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

➤ **Macropores**

Les macropores agissent comme un agent de transport permettant aux molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les micropores ne sont pas importants quand leur capacité à adsorber en grande quantité, ils interviennent de façon très importante sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les macropores [81].

➤ **Micropores**

Les micropores constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisée. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse [81].

➤ **Mésopores**

Les mésopores, qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille [81].

III.6. Fabrication du charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production de charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont : les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olives, noyaux de dattes, la paille, la sciure de bois, etc., la fabrication se fait par carbonisation de la matière première puis par une activation.

III.6.1. 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) [88] Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la

chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau: plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [89].

III.6.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [90]. 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 gazeification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [90, 91] 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 [92], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [93, 94] En générale l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [95]. 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 [90]. 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 [96]. Dans l'activation chimique la carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses. Le Schémas III.1 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). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

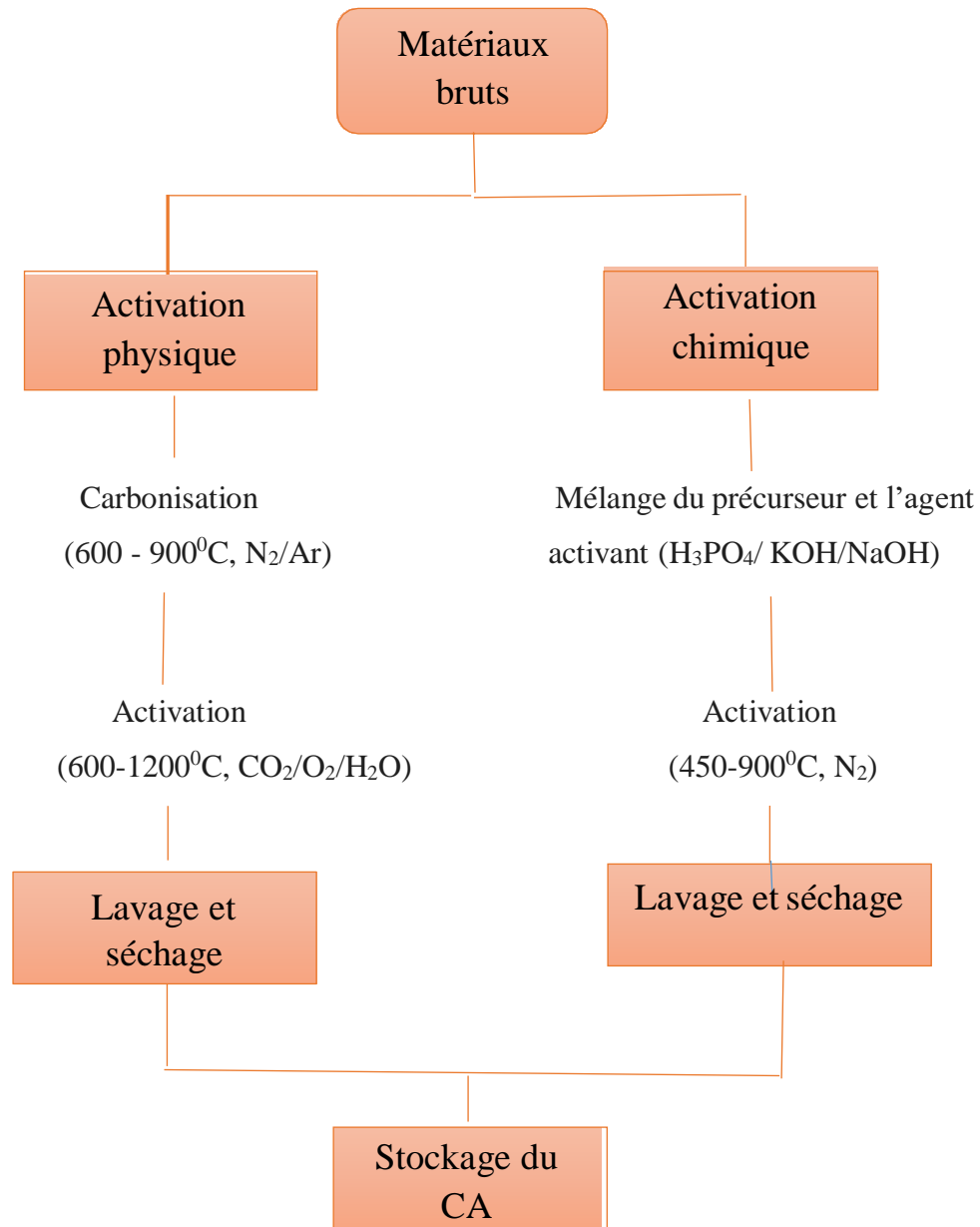


Schéma III.1: Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif [95]

III.7. Utilisation du charbon actif

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés

III.7.1. Adsorbant

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat) [97].

III.7.2. Médecine

- ✓ Chélateur dans un grand nombre d'intoxications,
- ✓ Épuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total et en particulier du taux des LDL.
- ✓ Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- ✓ Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation [98].

III.7.3. Agroalimentaire

- ✓ Domaine des eaux et autres liquides alimentaires tels que les boissons gazeuses
- ✓ Décoloration des édulcorants (glucose, saccharose), des acides organiques issus de procédés fermentaires, des acides aminés et des vitamines.
- ✓ Purification des huiles végétales et animales,
- ✓ Abattement de toxines dans les jus de fruits.
- ✓ Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de raisin noir.
- ✓ Décoloration du sucre.

III.7.4. Support catalytique

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibres,...) et de propriétés physico-chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [99].

III.7.5. Catalyseur

Le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

III.7.6. Filtration

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris anti-atombiques

- Décontamination de l'eau potable: le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20% du marché mondial.
- Masques à gaz.
- Filtres à cigarettes.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium [100].

III.7.7. Chimie

- Stockage de l'hydrogène (nano-fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif).
- Élimination des hydrocarbures dans l'eau.
- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).
- Traitement des effluents liquides.
- Traitements des gaz (Composés Organiques Volatils COV).
- Décaféination du café avec de l'eau [101].

III.7.8. Industrie

- Extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon) [100].
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare)

III.8. Propriété du charbon actif

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

III.8.1. Propriétés texturales

La structure du charbon peut être vue comme un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués par des poly cycles aromatiques (encore appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon.

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Ces propriétés sont principalement développées lors de l'étape d'activation du charbon actif.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de taille de pores très variée, incluant à la fois des micropores (de diamètre $f < 2$ nm), des mésopores ($2 < f < 50$ nm) et des macropores ($f > 50$ nm). Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques. Généralement ce sont les micropores (voire les mésopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

III.8.2. Propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux,...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

D'abord, le taux de cendres, qui représente la partie inorganique du charbon, est un paramètre important qui affecte ses performances, et qui varie énormément en fonction de la matière première employée. La proportion de cendres peut aller de 1% massique pour un charbon préparé à partir d'une matière première pure, à plus de 10% massique dans le cas d'un charbon à base de bois ou de houille. Les composés susceptibles d'être présents dans les cendres (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du charbon actif et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation. Le taux de cendres est obtenu par mesure de la masse de résidu solide après combustion du charbon entre 600 et 800°C.

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités poly aromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du charbon actif et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution. La

teneur en éléments C, H, N, S, O est le plus souvent mesurée par analyse des gaz émis lors de la combustion ou pyrolyse du charbon.

III.9. Qualités et performances

Outre la surface spécifique, la taille des pores, la densité et le taux de cendre présentés dans les propriétés des charbons actifs, plusieurs caractéristiques sont primordiales pour la définition de la qualité d'un charbon actif et ses performances [102].

III.9.1. Le taux d'humidité

Rend compte de l'eau physiquement liée au charbon actif. Une valeur classique de la teneur en eau varie entre 1 à 5 % en masse [102].

III.9.2. L'indice d'iode

L'indice d'iode, exprimé en mg.g, permet de mesurer la microporosité d'un charbon actif grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour de petites molécules [100].

III.9.3. L'indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène, exprimé en mg.g, peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules [100].

III.9.4. L'indice de phénol

Permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût [100].

III.9.5. L'indice de CTC ou CCl

Représente la quantité de tetrachlorure de carbone gazeux que peut adsorber le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage massique [100].

CHAPITRE IV:
ADSORPTION DE
RHODAMINE B
SUR L'OS DE
POULET ET
CHARBON ACTIF

IV.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique due aux interactions entre les particules de l'interface fluides et solide, elle est utilisée dans de nombreux procédés tels que l'épuration et la dépollution, ce chapitre comprend deux étapes :

La première étape est à la préparation d'un adsorbant brute et charbon actif à partir d'un déchet animal.

La deuxième étape nous testerons l'influence des différents paramètres physico-chimique tels que le temps d'équilibre, la masse de l'adsorbant et les concentrations initiales sur l'éliminations de colorant Rhodamine B à partir des processus d'adsorption étudiés et aussi l'application des différents modèles des cinétiques et des isothermes d'adsorption.

IV.2. Préparation du charbon actif à partir d'os de poulet

Nous avons préparé le charbon actif à partir d'os de poulet selon le protocole suivant :

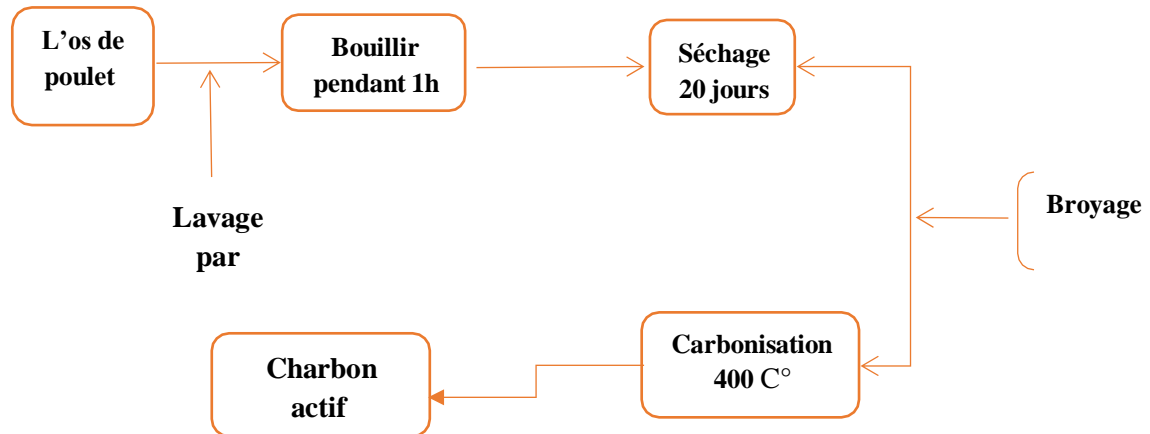


Figure IV.1 : Protocole de préparation du charbon actif partir d'os de poulet.

IV.2.1. Préparation l'os de poulet brute

- **Lavage**

Nous avons lavé avec l'eau de robinet les échantillons d'os recueillies afin d'éliminer toute sorte d'impureté adhérent (la saleté, la chair...etc.), puis nous avons bouillis ces os dans l'eau distillée pendant 1H.



Figure IV.2 : L'os de poulet après lavage.

- **Etape de séchage**

Les os de poulet étaient séchés à l'air pendant quelques jours.

IV.2.2. Préparation d'un charbon actif

Les os séchés broyés étaient placés dans un creuset et la mise en place ont été maintenue dans un four électrique à température 400°C pendant 2H.

IV.3. Les essais d'adsorption

IV.3.1. Influence du temps sur l'adsorption

Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant. Le temps d'équilibre est le temps nécessaire pour que l'équilibre adsorbat-adsorbant s'établisse. Il correspond donc à une adsorption maximale qui se traduit une diminution de la concentration de l'adsorbat.

L'étude cinétique de l'adsorption est indispensable pour la détermination du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Elle permet également de déterminer, le rendement d'adsorption en fonction du temps pour une concentration initial donnée. La détermination du temps d'équilibre a été réalisée dans les mêmes conditions.

Nous avons mélangé 500 ml de solution de Rhodamine B de concentrations égale à 5 mg/l et nous agitons à l'aide d'un agitateur magnétique avec une quantité d'adsorbant (l'os de poulet brute et charbon actif).

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution de la quantité d'adsorption en fonction du temps.

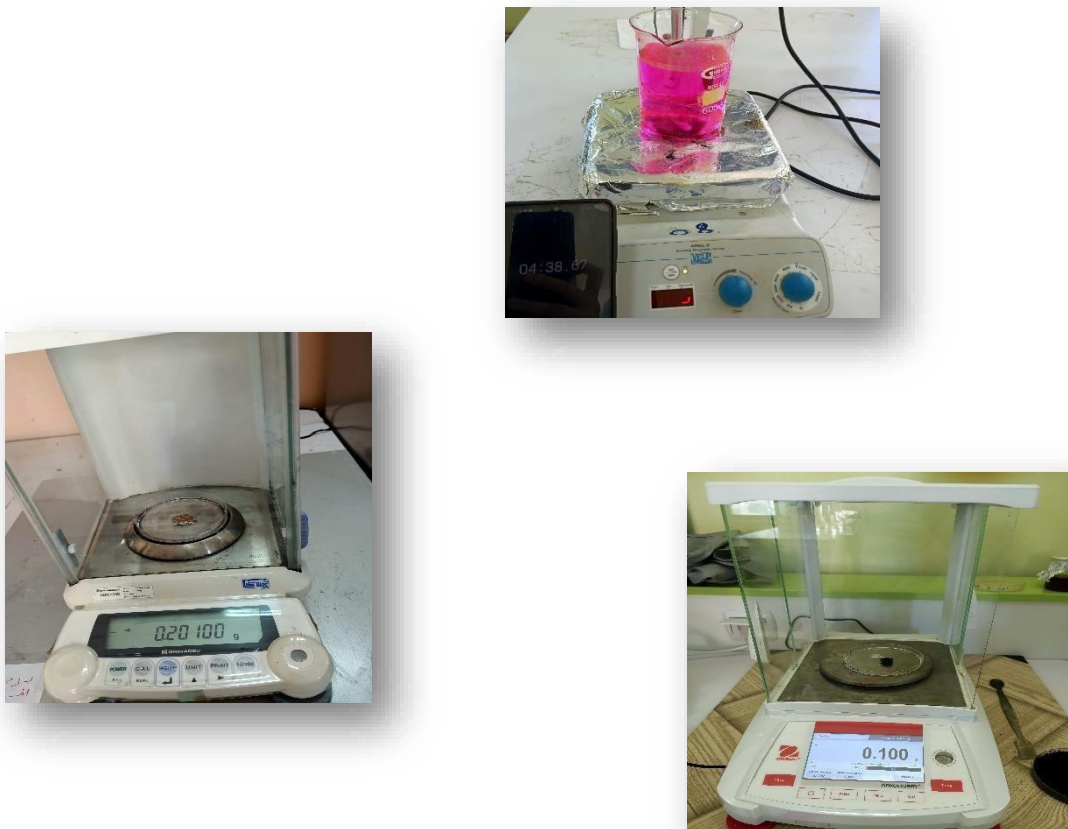


Figure IV.3 : Protocole pour déterminer le temps d'équilibre.

La quantité du colorant adsorbé sur le support solide est calculée par la relation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (IV.1)$$

Où:

C_0 : concentration initial de la solution en Rhodamine B en (mg/g).

C_e : concentration de la solution en Rhodamine B à l'équilibre, en (mg/g).

m : masse du support solide, en mg.

q_e : Quantité adsorbé du Rhodamine B, en mg/g.

v : volume de la solution.

Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

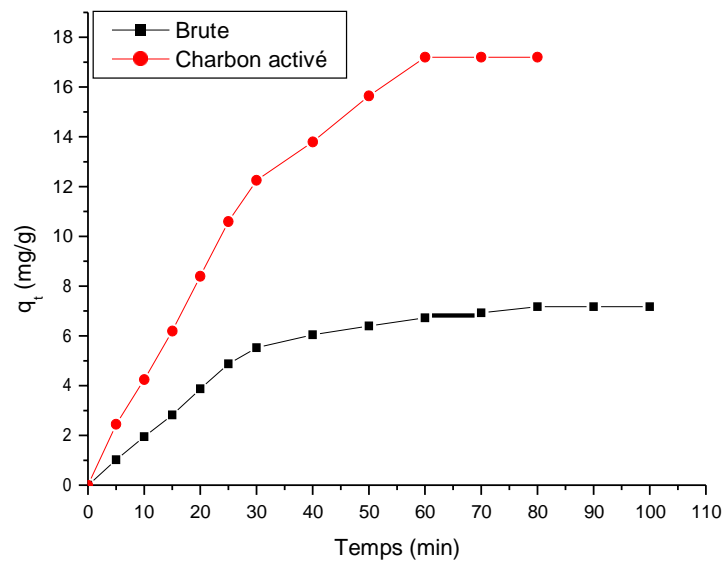


Figure IV.4: Effet du temps de contact sur l'adsorption de rhodamine B.

D'après la figure représenté ci-dessus, nous remarquons que la quantité adsorbé augmente avec le temps jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation (saturation des sites actif): celui-ci indique que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minute pour le charbon actif et 80 minute pour la biomasse brute

La cinétique est obtenue montre que le charbon actif est un bon adsorbant pour le colorant rhodamine B.

IV.3.2. Influence de la masse de l'adsorbant

A une concentration initiale égale 5mg/l de rhodamine B, nous varions la masse de l'adsorbant comme suit: 50 mg, 100 mg, 150 mg ,200 mg, 300 mg, 500 mg et 1000 mg, à une température ambiante, puis agiter pendant 60 min pour le charbon actif et 80 min pour biomasse brute, le mélange est centrifugé et analysé par la spectroscopie UV-visible,

Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

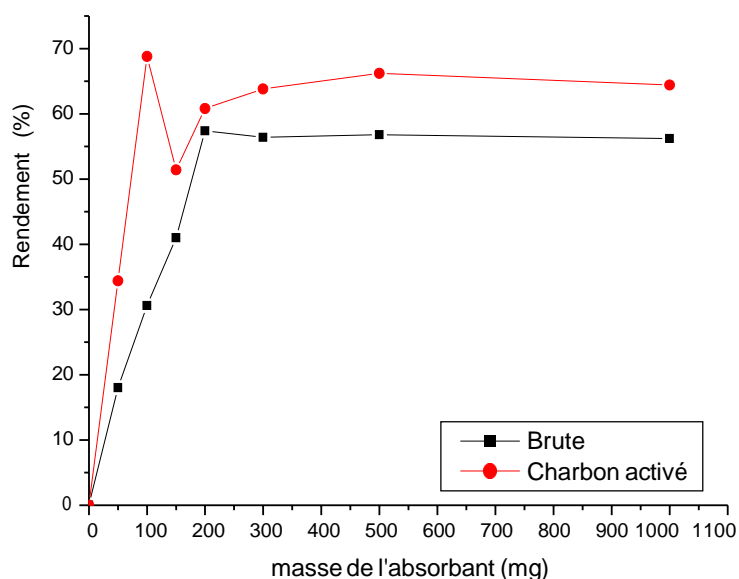


Figure IV.5: Effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption de rhodamine B.

D'après les résultats nous observons que le rendement d'élimination de Rhodamine B augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé (charbon actif ou biomasse brute), et qu'il apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 100 mg pour le charbon actif et 200 mg de biomasse brute. En effet, l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître de nombre des sites pour la fixation de colorant. Par ailleurs, nos résultats montrent qu'un meilleur rendement d'adsorption sur le charbon actif par rapport biomasse brute.

IV.3.3. Influence de concentration initiale

Nous avons réalisé deux expériences l'une pour le charbon actif et l'autre pour la biomasse brute pour des concentrations initiales de rhodamine B suivantes : 1 mg/l, 2 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, 20 mg/l et 30 mg/l. La masse de charbon actif introduite est de 100 mg et pour la biomasse brute 200 mg, L'ensemble est agité pendant le temps de contact précédemment, et centrifugé puis analysé par la spectroscopie UV-visible.



Figure IV.6: Les différentes concentrations sur Jar-test.

Les résultats sont représentés graphiquement dans la figure suivante :

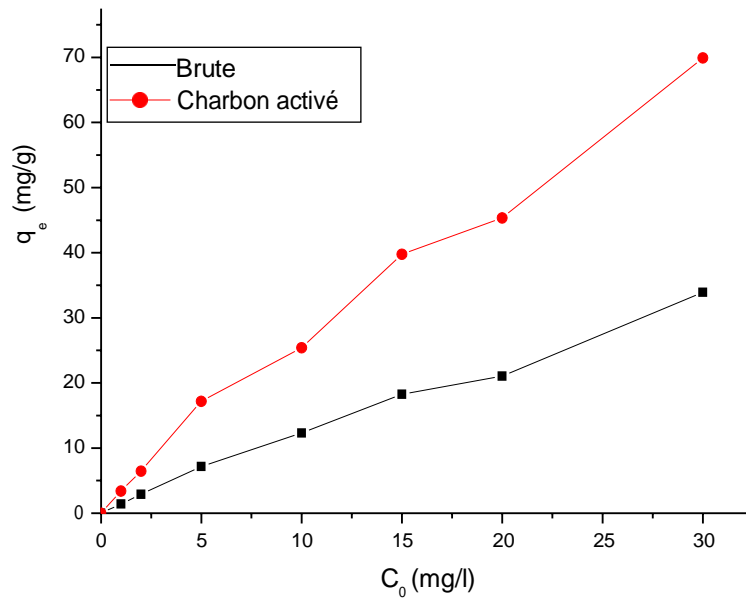


Figure IV.7 : Influence de la concentration initiale sur l'adsorption.

D'après les résultats mentionnés dans la figure IV.7 nous pouvons constater que la quantité adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de teneur initiale en rhodamine B, Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que notre adsorbant pourrait adsorber des quantités de colorant plus importantes, donc nous pouvons conclure que la performance d'adsorption dépend du nombre de sites vacants sur la surface du charbon.

IV.4. Modélisation des résultats de l'adsorption

IV.4.1. 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.

IV.4.1.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

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

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (\text{IV.2})$$

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 rhodamine B par le modèle de pseudo-premier-ordre:

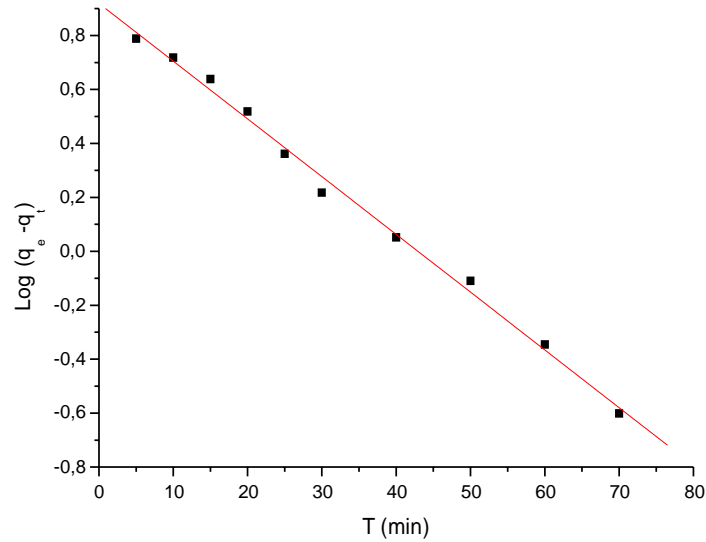


Figure IV.8 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour le modèle pseudo-premier-ordre.

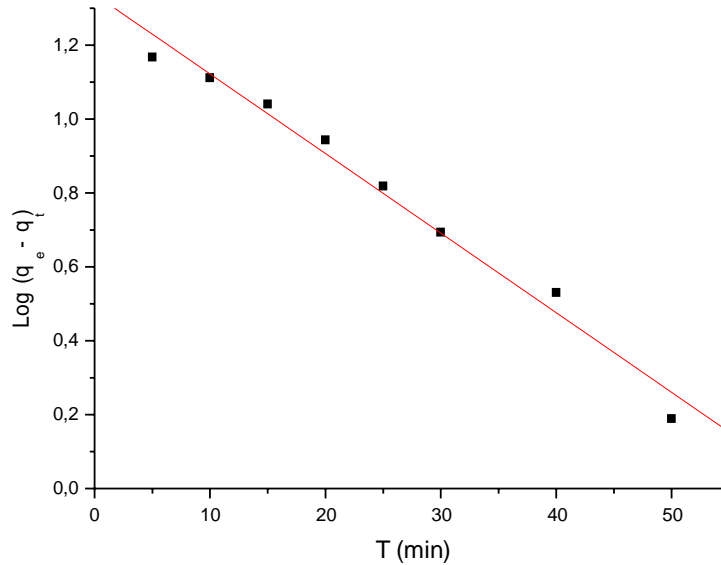


Figure IV.9 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier-ordre.

IV.4.1.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (\text{IV.3})$$

Où :

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

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

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

t : temps de contact en (min) ;

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

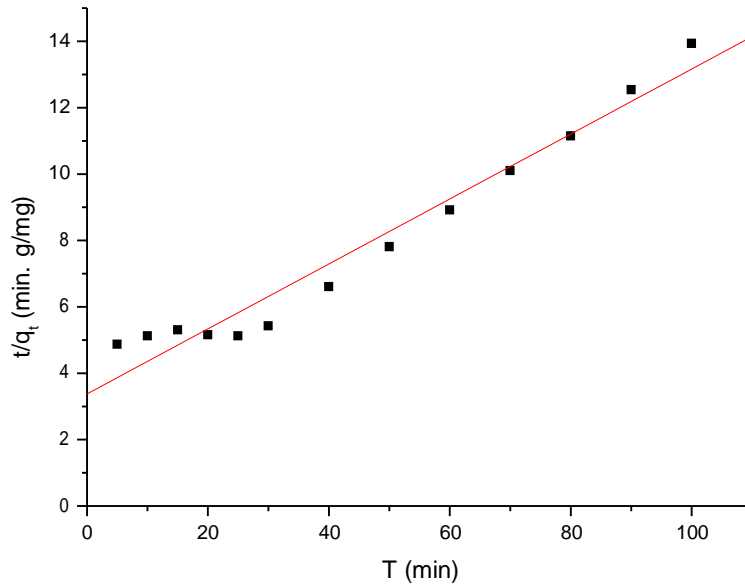


Figure IV.10 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.

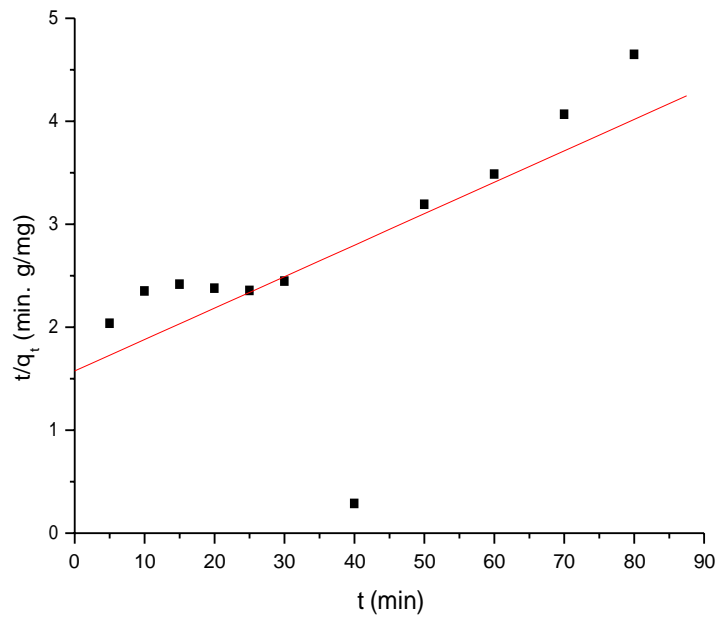


Figure IV.11 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.

IV.4.1.3. Diffusion intra-particulaire

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

$$q_e = K_{Int} \cdot t^{1/2} + C \quad (IV.4)$$

Où:

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

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

Nous avons donnés sur les figures suivantes la modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B par la diffusion intra-particulaire:

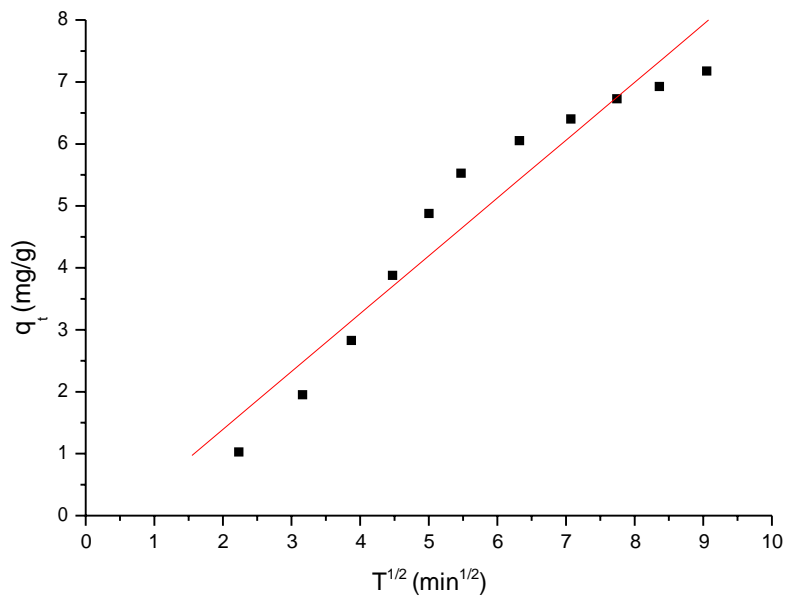


Figure IV.12 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute pour diffusion intra-particulaire.

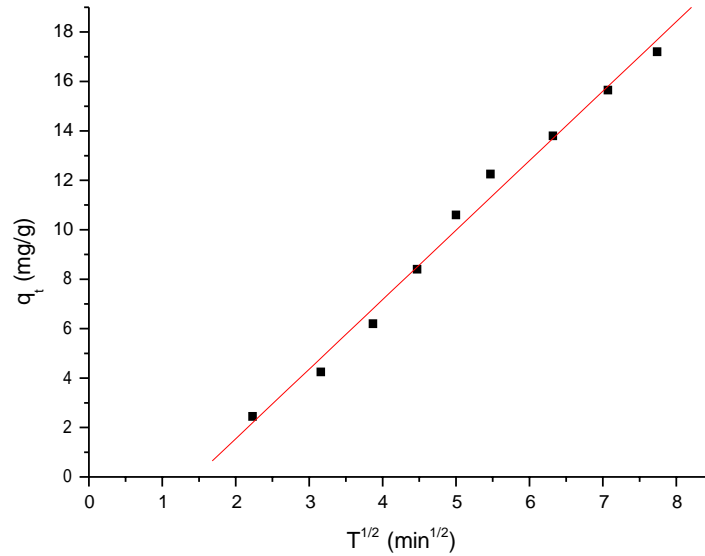


Figure IV.13 : Modélisation de la cinétique d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif pour diffusion intra-particulaire.

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

Tableau IV.1: Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour rhodamine B.

	q_e (mg/g) exp	Pseudo 1 ^{er} ordre			Pseudo 2 ^{ème} ordre			diffusion intra-particulaire		
		q_e cal (mg/g)	R	K_1 (min ⁻¹)	q_e cal (mg/g)	R	K_2 (min ⁻¹)	K_{int}	C	R
Brute	7.175	8.30	0.997	0.049	10.21	0.980	$5.9 \cdot 10^{-4}$	0.933	-0.472	0.963
Charbon actif	17.2	21.73	0.990	0.049	32.73	0.668	$2.8 \cdot 10^{-3}$	2.811	-4.070	0.994

D'après ces résultats, nous remarquons que les coefficients de corrélation les deux adsorbants pour le modèle pseudo-premier-ordre est supérieur par rapport les coefficients de corrélations de modèle pseudo-deuxième-ordre. Et la quantité adsorbée calculé par le modèle premier ordre plus proche à la quantité adsorbé

expérimentale. Donc le modèle du premier ordre est le plus fiable pour l'adsorption du colorant rhodamine B pour les deux adsorbants.

Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que le coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire prend la valeur de 0.963 pour la biomasse brute et de 0.994 pour le charbon actif, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores. Et nous remarquons aussi la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ceci signifie que la diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption.

IV.4.2. 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 et les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles à deux paramètres les plus couramment utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

IV.4.2.1. Modèle de Langmuir

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

Il est décrit par l'expression suivante :

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

Où :

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

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

b : paramètre de Langmuir ;

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} \cdot K_L} \quad (\text{IV.6})$$

Nous avons données sur les figures suivantes la modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir :

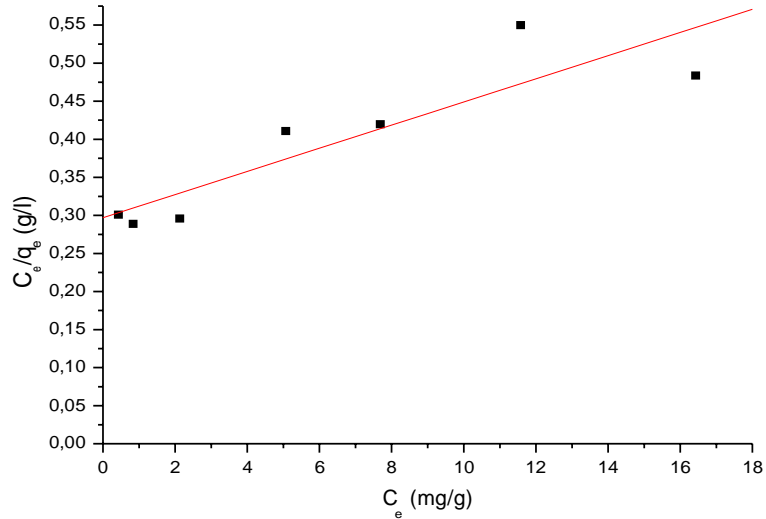


Figure IV.14: L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute selon le modèle de Langmuir.

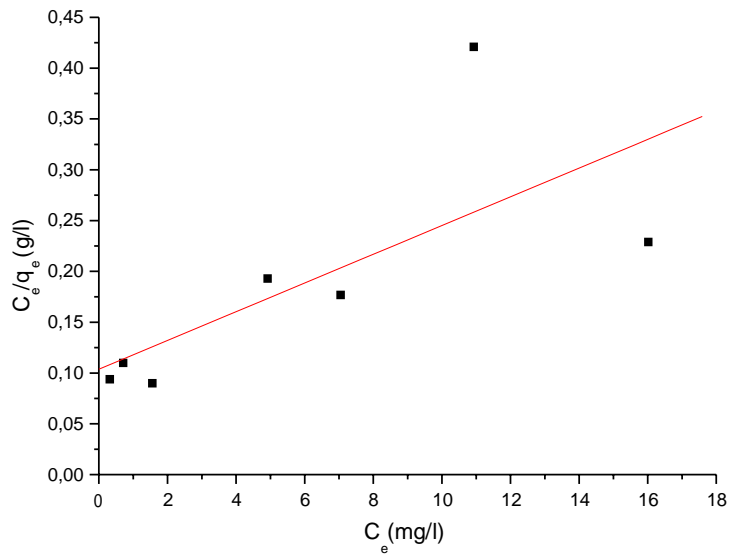


Figure IV.15 : L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif selon le modèle de Langmuir.

IV.4.2.2. Modèle de Freundlich

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

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{IV.7})$$

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 :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{IV.8})$$

Nous avons données sur les figures suivantes la modélisation d'isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich :

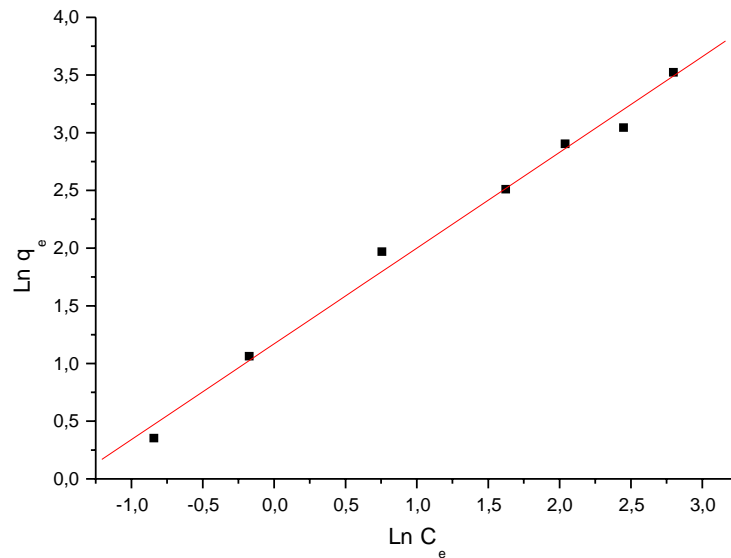


Figure IV.16: l'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur l'os de poulet brute selon le modèle de Freundlich.

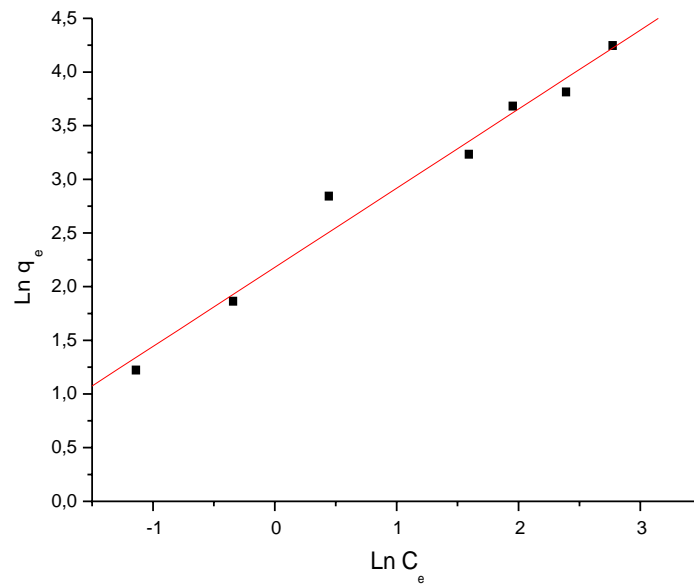


Figure IV.17: L'isotherme d'adsorption de rhodamine B sur charbon actif selon le modèle de Freundlich.

Les résultats d'isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sont présentés sur le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.

	Langmuir				Freundlich		
	q _m (mg/g)	R _L	K _L	R	1/n _f	K _F	R
Brute	65.74	0.95-0.39	0.051	0.891	0.829	3.226	0.995
Charbon actif	70.77	0.88-0.19	0.135	0.715	0.737	8.835	0.988

D'après ces résultats, nous déduisons que:

- ❖ La meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0,995 pour biomasse brute et 0,988 pour charbon actif.

- ❖ Le modèle de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption pour les deux adsorbants.
- ❖ Les valeurs calculées de RL , est inférieure à 1 (RL est entre 0.95-0.39 pour biomasse brute et entre 0.88-0.19 pour charbon actif), nous pouvons considérer que l'adsorption de colorant est favorable sur biomasse brute et charbon actif selon me modèle de Langmuir.
- ❖ En remarque aussi que les valeurs de $1/n$ pour les deux charbons est inférieure à 1 et supérieure à 0 cette valeur indique que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

D'un point de vue général, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines: Chimie des matériaux (l'utilisation du charbon actif), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et génie environnement (traitement des eaux).

Les résultats obtenus lors de cette étude à l'échelle laboratoire, confirment l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de ce support dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Le charbon étudié dans ce mémoire est un charbon actif préparé à partir d'un déchet d'origine animale qui ne nécessite pas un grand budget pour sa fabrication, et qui donnent aussi de bons résultats en ce qui concerne l'adsorption de rhodamine B.

Nos résultats obtenus dans cette étude montrent qu'il est possible d'obtenir, à partir des os de poulet, un charbon activé et donnent capacité d'adsorption important.

L'étude de l'influence de différents paramètres à permet de conclure que :

- La quantité adsorbé augmente avec le temps jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation: celui-ci indique que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minute pour le charbon actif et 80 minute pour la biomasse brute
- le rendement d'élimination de Rhodamine B augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé (charbon actif ou biomasse brute), et qu'il apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 100 mg pour le charbon actif et 200 mg de biomasse brute.
- La quantité adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de teneur initiale en rhodamine B.
- Le modèle du premier ordre est le plus fiable pour l'adsorption du colorant rhodamine B pour les deux adsorbants.
- Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que le coefficient de corrélation de la diffusion intra-particulaire prend la valeur de 0.963 pour la biomasse brute et de 0.994 pour le charbon actif, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores. Et nous remarquons aussi la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ceci signifie que la

diffusion dans les pores est impliquée dans le processus d'adsorption mais n'est pas le seul mécanisme qui contrôle la cinétique d'adsorption.

- Le modèle de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption pour les deux adsorbants.
- Les valeurs calculées de RL , est inférieure à 1, nous pouvons considérer que l'adsorption de rhodamine B est favorable sur biomasse brute et charbon actif selon le modèle de Langmuir.
- les valeurs de $1/n$ pour les deux charbons est inférieure à 1 et supérieure à 0 ces valeur indique que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

Références

- [1] WELHAM A. (2000). The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.*, 116, 140-143.
- [2] Shayesteh, H., Rahbar-Kelishami, A., & Norouzbeigi, R. (2016). Evaluation of natural and cationic surfactant modified pumice for congo red removal in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 221,
- [3] Zollinger, H. (1987). Azo dyes and pigments. *Colour Chemistry-Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 92-100.
- [4] Christie M.R. (2007), *Color Chemistry, A Brief Historical Perspective*, RSC.
- [5] Perrin R, Pierre S., (1999), *J. "chimie industrielle" 2ème édition*.
- [6] Clarke E.A., Anliker R. (1980), *Organic dyes and pigments, in: Anthropogenic Compounds*, Springer Berlin Heidelberg, p:181-215.
- [7] Auta A., Hameed B.H. (2014), Chitosan-clay composite as highly effective and low- cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chemical Engineering Journal*, 237, p: 352-361.
- [8] Zawlotzki Guivarch E. (2004), *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée.
- [9] Kushwaha A.K., Gupta N., M.C.Chattopadhyaya, (2011), Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*, *Journal of Saudi Chemical Society*.
- [10] Fatima Zahra Saidi, (2013), *Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée*, Université Abou Bakr Belkaid - Tlemcen.

- [11] Oualid Baghriche, (2005), Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère, université Mentouri Constantine.
- [12] Galindo C., Jacques P., Kalt A.J., (2001), Photochem. Photobiol, A. Chem., 141, p : 47-56.
- [13] Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V., (1995), Decolorization of azodye solutions by Fenton'soxidation. Water Res, 29.
- [14] Chawki Djelloul, (2014), experimentation, modelisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles, Université Mohamed Khiderde Biskra.
- [15] Venkataraman K., (1901), The analytical chemistry of synthetic dyes, National ChemistryLaboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.
- [16] Gulkaya I., Surucu G. A., Dilek F. B.,(2006), Importance of H₂O₂/ Fe²⁺ ratio in Fenton'sreatment of a carpet dyeing wastewater. J. Hazardous Materials, 136, p : 763-769.
- [17] Manahan S.E.,(1994), Environmental chemistry, 6ème Ed, U.S.A. : Lewis publisher,
- [18] Manahan S.E.,(1994), Environmental chemistry, 6ème Ed, U.S.A. : Lewis publisher, Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., (1998), The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, p : 38-41.
- [19] Pagga U., Brown D.(1986),The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, p : 479-491.
- [20]Kormann C, Bahnemann DW et M. Hoffmann, La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux (TiO₂ suspensions). Environ Sci Technol 25: 494 à 500 (1991.).

- [21] GaneshR.,(1992), Fate of azodye insludges. Th :Chim.: Virginia Polytechnic Institute and State University, p :193.
- [22] Brown M.A., Devito S.C.(1993), Critical review in Environ. Sc. Techn., 12(3) p : 405- 414.
- [23] Culp S.J., BelandF.A., Heflich R.H.(2002), Mutation research(506/507), p : 55-63.
- [24] Santé Canada,(1999),Chloration de l'eau, votre santé et vous.
- [25] Santé Canada, (1999), Sous-produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD.
- [26] Mills C., Bull R.J., Cantor K.P.(1998), rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19, p : 3.

Utilisation des colorants

[27] : ARAR SOUMIA, ADSORPTION DU COLORANT JAUNE D'ALIZARINE SUR DIFFERENTS BIOMATERIAUX, Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum el bouaghi, 2015/2016, page 9,24,25,27

Traitement;

- [28]. Arslan, I. et Balcioglu, A.I. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. Dyes and pigments, 43, 95-108.
- [29]. Chun, H.e.W., Y., Decolorisation and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. Chemosphere, Vol. 39, N°12, 2107-2115. 19. Wang, Y., (2000). Solar photocatalytic Degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. Wat. Res. Vol. 34, N°3, 990-994.
- [30]. Tanaka, K., Padermpole, K. et Hisanaga, T., (2000). Photocatalytic Degradation of commercial azo dyes. Wat. Res. Vol. 34, N°1, 327-333.
- [31]. Tang, W.Z.e.C., R.Z., (1996). Discoloration Kinetics and mechanisms of commercial dyes by H₂O₂/iron powder system. Chemosphere, vol. 32, N°5, 947-958.

- [32]. Weber, E.J.e.A., R.L., (1995). Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye
- [33]. Liu, R.e.T., H., (2000). Oxydative decolorization of direct light red F3B dye at naturel manganese mineral surface. *Wat. Res.* Vol. 34, N°16, 4029-4035.
- [34]. Kang, S.F.C., H. M., (1997). Coagulation of textile secondary effluents with fenton's reagent. *Wat. Sci. Technol.* 36; 215.
- [35]. Deng, N., Luo, F., Wu, F., Xiao, M. et Wu, X., (2000). Discoloration of aqueous reative dye solutions in UV/Fe system. *Wat. Res.* Vol. 34, N°16, 2408-2411.
- [36]. Kiriakidou, F., Kondarides, D.I. et Verykios, X.E., (1999) The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo dyes.
- [37]. Li, X.Z.e.Z., M., (1996). decolorization and biodegradability of dying wastewater treated by a TiO₂-sensitized photo-oxidation process.
- [38]. Cooper, P., (1995). Color in dye house effluent. Society of dyes and colourists.
- [39] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte << La Streptomyces Rimosus », École nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach - Alger, juin, 2007.
- [40] A. Tahar, J.MarcChoubert, M.Pascal, M.Coquery, Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires Caractéristiques et éléments de Choix, Rapport bibliographique, Université de France, 2010.
- [41] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [42] Boulkrah H. Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [43] Vannice A. (2005). Kinitic of catalytic reaction. Edition Springer, New York. Nature de l'adsorption.
- [44] : L. AMALRIC, C. GUILLARD, E. Blanc-BRUDE, P. PICHAT, *Water Res.*30 (1996), Pages (1137-1142).
- [45]. N. Senesi, Y.C., z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Berlin, (1989) p. 37-90.. Editors, springer-Verlag,

- [46] Colombani-Bosinco, S., << Élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption-réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux >>. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [47] White G.N, Dixon J.B, Wearver R.M, Kunkle A.C. Sedimentary structure in gray of Georgia. *Clays and Clay minerals*. 1992, 40, 555-560.
- [48] Crine, M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. *Tribune de l'eau*, V561(1993)3-19. Mécanismes et cinétique d'adsorption.
- [49] Lesage N. (2005) Étude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. 302p.
- [50] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques; technique de l'ingénieur, -Opérations Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), p1-8.
- [51] N. J. Krou. Étude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse; (2010).
- [52] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse TiO₂/UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse doctorat, Université de Rennes 1 (2007).
- [53] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J. *Environmental science and technology* (1979).
- [54] Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., *J. Water Research* (1998)
- [55] Chiou C. T., Peters L. J., Freed V. H. J. *Environmental science and technology* (1979).
- [56] Karickhoff S. W., Brown D. S., Scott T. A., *J. Water Research* (1997).
- [57] Houas A., Bakir I., Ksibi M., Elaloui E., *J. Chim. Phys.* (1996).
- [58] Slejko E. L. and Dekker M., *Adsorption Technology; A step by step approach to process avaluation and application* (1985).

- [59] Madrigal-Monarez I. (2004) Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés: rôle des matières organiques. Thèse de Doctorat de l'Institut Agronomique Paris-Grignon.
- [60] Giles C.H, Smith D, Huitson A, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. *J. Coll. Int. Sci.* 1974, 47, 755-765.
- [61] Karimi-Lotfabad S, Pickard M.A, Gray M.R, Reactions of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons on Soil. *Environ, Sci, Technol.* 1996, 30, 1145-1151.
- [62] Smith J.A, Jaffe P.R, Chiou C.T, Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1167-1172.
- [63] Groisman L, Rav-Acha C, Gerstl Z, Mingelgrin U, Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Appl. Clay. Sci.* 2004, 24 (3-4), 159-166.
- [64] Limousin G, Gauder G.P, Charlet L, Szenknet S, Barthèse V, Krimissa M, Sorption isotherms: a review in physical bases, modelling and measurement. *Appl. Géochim.* 2007, 22, 275-294.
- [65] Tóth J, Thermodynamical Correctness of Gas/Solid Adsorption Isotherm Equations. *J.Colloid, Int, Sci.* 1995, 163, 299-302.
- [66] Freundlich H.M.F. (1906) Über die Adsorption in Lösungen. *J. Phys. Chem.* 57:385-470.
- [67] Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2007) Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2):381-394. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.021.
- [68] Langmuir I. (1916) The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.* 38(11):2221-2295. DOI: 10.1021/ja02268a002.

- [69] Rocher V. (2008) Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [70] Foo K.Y., Hameed B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156:2-10. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
- [71] Benhammou A., Yaacoubi A., and Tanouti B. (2005) Study of mercury (II) and chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Moroccan stevensite. *Journal of Hazardous Materials*, 117:243-249.
- [72] Erhayem M., Al-Tohami F., Mohamed R., Ahmida K. (2015) Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies for the Sorption of Mercury (II) onto Activated Carbon from
- [73] Nadir.B. (2018). "Enlèvement D'un Colorant Cationique A Partir De Solutions Aqueuses Par Un Materiau Sorbant Non Conventionnel Et A Faible Cout". These De Master, Universite Badji Mokhtar, Annaba.
- [74] YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie , option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45.
- [75] NAIT MERZOUG N (2014). Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de SOUK AHRAS, pp : 50.
- [76] AARFANE A, SALHI A, EL KRATI M, TAHIRI S, MONKADEM and all.(2014). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (6) :1927-1939.
- [77] FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE A (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (11): 3295-3306.

- [78] BOULKRAH H (2008). Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de magister en chimie, option pollution chimique et environnement, université de SKIKDA, pp : 51-53
- [79] Nadia Soltys, Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, J3928 p. 5.
- [80] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, (1988), Active carbon. New York, Marcel Decker.
- [81] GUEYE.M. (2009). Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie. Institut International de l'Ingénierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE). Mémoire de Master. 51p.
- [82] GUERRADI I, HECHACHNA A (2013). L'utilisation industrielle du charbon actif. Mémoire de Licence, Université Amar Thladji, Algérie, 26p.
- [83] BOUACHERINE S. (2013). Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée. Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia -Souk-Ahras, Algérie.
- [84] DJIDEL. (2011). Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels. Mémoire de Magister. Université des Sciences et de la Technologie Med-Boudiaf d'Oran, Algérie, 86p.
- [85] Mbaye Gueye "synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie" Mémoire de magister institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement (2009).
- [86] KAFACK T. (2012). Étude des performances des charbons actifs préparés à partir de biomasses tropicales pour l'élimination du chrome et diuron en milieu aqueux. Mémoire de Master. 54p.
- [87] KROU N J. (2010). Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse doctorat. Université de Toulouse, 191p

- [88] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37 (1998) 335-356.
- [89] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).
- [90] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27 (2007) 1129-1138.
- [91] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold(I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. *Minerals Engineering*, 16 (2003) 421-427.
- [92] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, *Mar. Pollut. Bull.*, 42 (2001) 677 – 688.
- [93] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques *Techniques de l'ingénieur*, (2007). J 2 730.
- [94] C.C. Manole. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, Polytechnique de Toulouse (2007).
- [95] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 1–9.
- [96] M. Molina- Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellès. Development of porosity in combined phosphoric acid-carbon dioxide activation. *Carbon*, 34 (1996) 457-462.
- [97] Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M. 2005. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon.

- [98] Messemeche Faiza "Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organiquesur le charbon actif" Mémoire de Master; Université Med Khider Biskra(2014).
- [99] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. *Advances in Colloid and Interface Science*.
- [100] SEDIRA N. (2013). Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de Magister, Université. Mohamed-Chérif Messaidia, 119p.
- [101] GUERRADI I, HECHACHNA A (2013). L'utilisation industrielle du charbon actif. Mémoire de Licence, Université Amar Thladji, Algérie, 26p.
- [102] OMLIN J ET CHESAUX L. (2010). Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines. Ecole Polytechnique,Lausane, 54p.

Résumé

L'adsorption est une technique prometteuse due à la facilité d'emploi et au faible coût comparée à d'autres applications dans le processus d'élimination des colorants contenues dans les eaux polluées particulièrement, si l'adsorbant coûteux et peu disponible, dans cette étude nous nous sommes proposés d'appliquer le procédé d'adsorption sur un matériau naturel, le matériau adsorbant choisi est un déchet animal (os de poulet), la préparation de ce dernier a bien montré la possibilité de sa valorisation.

المخلص

الامتزاز هو تقنية واعدة بسبب سهولة الاستخدام و انخفاض التكلفة مقارنة مع التطبيق الاخر في عملية ازالة الاصباغ الموجودة في المياه الملوثة خاصة, اذا كان الممتز باهظ الثمن و قليلا المتاحة في هذه الدراسة اقترحنا تطبيق عملية الامتزاز على مادة طبيعية, و المواد الممتزاة التي تم اختيارها هي نفايات حيوانية (عظام دجاج), و قد اظهر اعداد هذا الاخير بوضوح امكانية تقييمه.

Abstract

Adsorption is a promising technique due to ease of use and low cost compared to other applications in the process of removing dyes contained in polluted waters especially, if the adsorbant expensive and little available, in this study we proposed to apply the adsorption process on a natural material, the adsorbant material chosen is an animal waste (chicken bone), the preparation of the latter has clearly shown the possibility of its valuation.