



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 : Ingénierie et gestion de l'eau

Etude d'adsorption d'un colorant sur un charbon  
actif issu à base des coquilles de châtaigne

Soutenu le /07/2023

## Réalisé par

- ✓ BOUKERMA Yasmine
- ✓ BOUBENDIR Lina

**Encadré par :** Dr .BOULECHFAR chérifa

Dr. BOUGDAH Nabil

Année universitaire : 2022/2023

## ***Remerciements***

Avant tout , nous remercions Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements Madame **BOULECHFAR chérifa** et Monsieur **BOUGDAH Nabil** nos encadreurs de mémoire à l'université de **20 août1955 Skikda** pour l'encadrement, sa disponibilité, sa compétence, sa patience, sa gentillesse, son dévouement et ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail. Tout d'abord, mes respectueux remerciements à tous les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de notre travail. Nous ne manquerons pas de remercier les personnels du laboratoire N°1 et N°3 du département du pétrochimie et génie des procédés pour leurs aides et leurs générosités . Finalement, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe à la réalisation de ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.



**Dédicace**

*Je dédie ce modeste travail à :*

*Mes chers parents pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*Mes frères : karim , Nadjib*

*Ma sœur : hella*

*À toutes ma famille : ma grand-mère mon grand père , mes tantes et mes oncles.*

*Mes chers cousines : lamisse , Nada , sihem .*

*À ma binôme lina*

*Tous mes amis " Amira , inesse , faryel , mey , maria , marwa , Biba , abdou , ayoub , Mohamed , Yasmina " et spécialement mon cher ami " samir "*

*A tous mes enseignants et camarades de promotion génie des procédés*

*A tous ceux et celles qui me sont chers .*

*Avec toute mon affection.*

**Yasmine**

## **Dédicace**

*Je dédie ce mémoire à :*

*L'esprit de ma sœur Meriem*

*L'esprit de mon grand père Amar Ma chère grande mère Fahima*

*Ma mère , Mon père*

*Mes chères tantes : Saliha , Salima , Yassmina, S*

*abah , Nousa et sa fille Mélina*

*Ma seule sœur : Roudaina*

*Mes oncles : Samir , Mohamed et Salah*

*Mes frères : Lamine , Zinou et Achraf Je le dédie aussi à toutes et tous mes  
meilleurs amis : Nesrine , Amani , Maya , Imane , Aymen , Midou et Krimou À  
ma binôme Sofia À la famille karout : Tata souad , tonton Hamid et Ibrahim À  
toute la famille El Allali : Tonton radwane , tata Souad , Wydad , chemsou et  
jannat À mes camarades de promotion master 2 et tous les étudiants de  
Département de génie des procédés À toutes les personnes qui m'aident dans ce  
mémoire*

**Lina**

## *Table des matières*

|   |     |
|---|-----|
| Liste des figures .....   | I   |
| Liste des tableaux.....   | III |
| Liste des abréviations.....                                     | IV  |
| Résumé .....  | VI  |
| Introduction générale .....                                     | 1   |
| Chapitre I : Généralité sur les colorants .....                 | 3   |
| I.1. Histoire des colorants.....                                | 3   |
| I.2. Définition des colorants .....                             | 3   |
| I.3. Classification des colorants .....                         | 4   |
| I.3.1. Classification chimique .....                            | 4   |
| I.3.2. Classification tinctoriale .....                         | 7   |
| I.3.3. Classification technique.....                            | 11  |
| I.4. La pollution par les colorants .....                       | 11  |
| I.5. Toxicité des colorants synthétiques .....                  | 11  |
| I.5.1. Toxicité des colorants azoïques .....                    | 12  |
| I.5.2. Toxicité des triphénylméthanés.....                      | 12  |
| I.5.3. Toxicité des colorants Indigoïdes.....                   | 13  |
| I.5.4. Toxicité des colorants xanthènes.....                    | 13  |
| I.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé ..... | 14  |
| I.6.1. Impact sur l'environnement .....                         | 14  |
| I.6.2. Les impacts dangereux sur la santé .....                 | 14  |
| I.7. Utilisation des colorants.....                             | 15  |
| I.8. Procédés de traitement des colorants .....                 | 15  |
| I.8.1. Traitement physique .....                                | 15  |
| I.8.2. Traitement chimique.....                                 | 16  |
| I.8.3. Traitement biologiques .....                             | 16  |
| Chapitre II : Traitement par l'adsorption .....                 | 18  |

|  |    |
|--|----|
| II.1. Description générale de l'adsorption .....                   | 18 |
| II.2. Définition de l'adsorption .....                             | 18 |
| II.3. Les types d'adsorption .....                                 | 18 |
| II.3.1. Adsorption Physique .....                                  | 19 |
| II.3.2. Adsorption Chimique .....                                  | 19 |
| II.4. Facteurs influençant l'adsorption .....                      | 19 |
| II.4.1. La Température .....                                       | 19 |
| II.4.2. La Concentration.....                                      | 19 |
| II.4.3. Nature de l'adsorbant.....                                 | 20 |
| II.4.4. Nature d'adsorbât.....                                     | 20 |
| II.4.5. Surface spécifique .....                                   | 20 |
| II.4.6. Vitesse d'adsorption.....                                  | 20 |
| II.4.7. Polarité.....  | 20 |
| II.4.8. Le pH.....   | 21 |
| II.5. Paramètres affectant l'adsorption .....                      | 21 |
| II.5.1. Caractéristiques de la molécule .....                      | 21 |
| II.5.1.1. Taille des molécules adsorbées .....                     | 21 |
| II.5.1.2. Solubilité .....   | 21 |
| II.5.1.3. pKa.....   | 21 |
| II.5.1.4. Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée ..... | 22 |
| II.5.2. Structure de l'adsorbant .....                             | 22 |
| II.5.3. Capacité d'adsorption.....                                 | 22 |
| II.6. Description du mécanisme d'adsorption .....                  | 23 |
| II.7. Cinétique d'adsorption.....                                  | 23 |
| II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....               | 24 |
| II.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....             | 24 |
| II.8.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre .....              | 25 |
| II.8.3. Diffusion intra-particule .....                            | 25 |
| II.9. Isothermes d'adsorption.....                                 | 25 |
| II.10. Modélisation de l'équation d'adsorption .....               | 27 |
| II.10.1. Modèle d'adsorption de Langmuir .....                     | 28 |

|   |    |
|---|----|
| II.10.2. Modèle d'adsorption de Freundlich .....                      | 28 |
| II.10.3. Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)..... | 29 |
| II.11. Généralités sur les adsorbants .....                           | 29 |
| II.11.1. Définition d'un adsorbant .....                              | 29 |
| II.11.2. Structure de l'adsorbant.....                                | 30 |
| II.11.3. Principaux types d'adsorbants .....                          | 30 |
| Chapitre III : Charbon actif .....                                    | 32 |
| III.1. Introduction.....  | 32 |
| III.2. Définition .....   | 32 |
| III.3. Origine de charbon .....                                       | 32 |
| III.4. Les différentes formes du charbon actif .....                  | 33 |
| III.4.1. Le charbon actif extrudé.....                                | 33 |
| III.4.2. Les charbons actifs en poudre .....                          | 34 |
| III.4.3. Le charbon actif en grain.....                               | 34 |
| III.5. Propriétés .....   | 35 |
| III.5.1. Le volume poreux et la taille des pores.....                 | 35 |
| III.5.2. Le degré d'activation .....                                  | 36 |
| III.5.3. Surface spécifique.....                                      | 37 |
| III.5.4. Les caractéristiques physiques .....                         | 37 |
| III.5.5. La granulométrie.....  | 37 |
| III.5.6. La dureté.....   | 37 |
| III.5.7. La masse volumique .....                                     | 37 |
| III.5.8. Le taux de cendre.....                                       | 37 |
| III.5.9. Les fonctions de surface.....                                | 38 |
| III.6. Les caractéristiques chimiques .....                           | 38 |
| III.6.1. Les différents types de charbons .....                       | 38 |
| III.6.2. Qualité et performances .....                                | 39 |
| III.7. Les domaines d'utilisations charbon actif .....                | 39 |
| III.7.1. Filtration .....   | 39 |
| III.7.2. Chimie .....   | 39 |
| III.7.3. Industrie.....   | 40 |

|   |    |
|---|----|
| III.7.4. Alimentation .....   | 40 |
| III.7.4.1. Raffinage de la canne à sucre.....   | 40 |
| III.7.4.2. Produits alimentaires biochimiques.....                                      | 41 |
| III.7.4.3. Lactose.....   | 41 |
| III.7.4.4. Aromatisants .....   | 41 |
| III.7.4.5. Huiles végétales et huiles de poissons.....                                  | 41 |
| III.7.5. Autres utilisations .....  | 42 |
| III.8. Les avantages et les inconvénients du charbon actif .....                        | 42 |
| III.9. Fabrication de charbon actif .....   | 44 |
| III.9.1. Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse) .....                      | 46 |
| III.9.2. l'activation chimique .....  | 47 |
| III.10. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif.....              | 47 |
| Chapitre IV : Etude d'adsorption du méthyle orange sur charbon actif .....              | 49 |
| IV.1. Introduction .....  | 49 |
| IV.2. Matériels et appareillage .....   | 49 |
| IV.3. L'adsorbat et l'adsorbant .....   | 49 |
| IV.3.1. L'adsorbat .....  | 49 |
| IV.3.2. Adsorbant .....   | 50 |
| IV.3.2.1. Préparation des coquilles de châtaigne brute.....                             | 50 |
| IV.3.2.2. Préparation de charbon actif .....  | 50 |
| IV.4. Adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne et charbon actif..... | 51 |
| IV.4.1. La courbe d'étalonnage.....   | 51 |
| IV.4.2. Influence du temps sur le rendement d'adsorption.....                           | 51 |
| IV.4.3. Influence de la masse de l'adsorbant .....                                      | 53 |
| IV.4.4. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption .....                 | 53 |
| IV.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption .....                                   | 54 |
| IV.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre .....                                  | 55 |
| IV.5.2. Modèle cinétique de pseudo-deuxième-ordre .....                                 | 56 |
| IV.5.3. Diffusion intra-particulaire .....  | 58 |
| IV.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....                                     | 60 |
| IV.6.1. Modèle de Langmuir.....   | 60 |

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| IV.6.2. Modèle de Freundlich ..... | 62 |
| Conclusion générale.....           | 65 |
| Références bibliographiques .....  | 66 |

## Liste des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1:</b> squelette des colorants azoïques. ....   | 5  |
| <b>Figure I.2:</b> squelette des colorants indigoïdes. ....   | 5  |
| <b>Figure I.3:</b> squelette des colorants xanthènes. ....  | 6  |
| <b>Figure I.4:</b> squelette des colorants anthraquinoniques. ....  | 6  |
| <b>Figure I.5:</b> squelette des colorants nitrés et nitrosés. ....   | 7  |
| <b>Figure I.6:</b> Exemple de colorant de cuve. ....  | 8  |
| <b>Figure I.7:</b> Structure de colorant direct. ....   | 9  |
| <b>Figure I.8:</b> Exemple de colorant à mordants. ....   | 9  |
| <b>Figure I.9:</b> Exemple des colorants réactifs. ....   | 10 |
| <b>Figure II.1:</b> Description du mécanisme d'adsorption. ....   | 23 |
| <b>Figure II.2:</b> Les étapes de la cinétique d'adsorption. ....   | 24 |
| <b>Figure II.3:</b> Les différents types d'isotherme d'adsorption. ....   | 26 |
| <b>Figure III.1:</b> Charbon actif. ....  | 32 |
| <b>Figure III.2:</b> formation du charbon ....  | 33 |
| <b>Figure III.3:</b> charbon actif en extrude ....  | 34 |
| <b>Figure III.4:</b> charbon actif en poudre ....   | 34 |
| <b>Figure III.5:</b> charbon actif en grain . ....  | 35 |
| <b>Figure III.6:</b> Structures des pores du charbon actif. ....  | 36 |
| <b>Figure III.7:</b> Les étapes de fabrication du charbon actif. ....   | 45 |
| <b>Figure IV.1:</b> Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique. ....   | 50 |
| <b>Figure IV.2:</b> Solutions diluées du MO. ....   | 51 |
| <b>Figure IV.3:</b> Influence du temps sur la quantité d'adsorption du méthyle orange. ....   | 52 |
| <b>Figure IV.4:</b> Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption. ....  | 53 |
| <b>Figure IV.5:</b> Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée. ....   | 54 |
| <b>Figure IV.6:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur les coquilles de châtaigne brute pour le modèle pseudo-premier-ordre .... | 55 |
| <b>Figure IV.7:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier-ordre. ....       | 56 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure IV.8:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute pour le modèle pseudo-deuxième-ordre. ....         | 57 |
| <b>Figure IV.9:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.....                             | 57 |
| <b>Figure IV.10:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute pour le modèle diffusion intra-particulaire. .... | 58 |
| <b>Figure IV.11:</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle diffusion intra-particulaire.....                     | 59 |
| <b>Figure IV.12:</b> L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute brute selon le modèle de Langmuir.....                             | 61 |
| <b>Figure IV.13:</b> L'isotherme d'adsorption de méthyle orange charbon actif selon le modèle de Langmuir.....  | 61 |
| <b>Figure IV.14:</b> L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute selon le modèle de Freundlich. ....                                | 62 |
| <b>Figure IV.15:</b> L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif selon le modèle de Freundlich. ....   | 63 |

**Liste des tableaux**

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1:</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes .  | 4  |
| <b>Tableau II.1:</b> Les différents types d'adsorbants .  | 30 |
| <b>Tableau III.1:</b> Avantages et inconvénients du charbon actif.  | 43 |
| <b>Tableau IV.1:</b> Les paramètres des modèles pseudo-premier-ordre, deuxième ordre et diffusion intra-particulaire pour méthyle orange. | 59 |
| <b>Tableau IV.2:</b> Résultats des valeurs des paramètres de Langmuir et Freundlich.  | 63 |

### Liste des abréviations

**l:** litre

**g :** grammes

**V:** Volume de solution (ml)

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

**C<sub>0</sub>:** Concentration initiale d'adsorbât ( mg.l<sup>-1</sup>)

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

**q<sub>e</sub>:** Capacité d'adaptation à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>)

**q<sub>t</sub>:** Capacité d'adaptation en ( mg/g) au temps t .

**t:** Temps (mn)

**CA:** Charbon actif

**MO:** Méthyle orange

**R%** : Rendement d'adsorption

**Mm :** micromètre

**m<sup>2</sup> :** mètres carrés

**nm :** nanomètres

**Ma :** milliampères

**CAP:** Charbon actif en poudre

**CAG:** Charbonactif en grain

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry

**mm:** millimètre

**Cl<sub>2</sub>:** chlore

**CLO:** hypochlorite

**HC10:** Acide hypochloreux

**Cl :** chlorure

**K<sub>1</sub> :** Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

**K<sub>2</sub> :** Constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre

**q<sub>max</sub> :** Quantité d'adsorption maximale en (mg/g)

**b :** Constantes de Langmuir .

**R<sup>2</sup>:** Facteur de corrélation.

**K<sub>f</sub>, n:** Constantes de Freundlich .

**PVH :** Protéines végétales hydrolysées.

**POP :** Polluants organiques persistants.

**USB :** Unités Structurales de Base .

**R<sub>L</sub> :** Facteur de séparation.

## ***Résumé***

Dans le but de porter une contribution à la protection de l'environnement en général, et aux traitements des eaux polluées en particulier, nous nous sommes intéressés dans cette étude à l'élimination d'un colorant synthétique (méthyle orange) par adsorption sur la coque de la châtaigne.

Nous avons utilisé ce dernier, une fois comme un adsorbant brut, et autre fois comme un support pour préparer un charbon actif.

L'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif de coquilles de châtaigne a été étudiée dans de nombreux travaux scientifiques, et les résultats ont montré que le charbon actif de coquilles de châtaigne est un matériau efficace pour l'élimination du méthyle orange .

L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption, à savoir, la concentration initiale, la masse d'adsorbant et le temps de contact des résultats montre avec un rendement de 73.3% pour le charbon actif et 62.9% pour les coquilles de la châtaigne brute.

**Mots clé :** adsorption ; coquilles de châtaigne, colorant synthétique, eaux polluées, charbon actif

### *Abstract*

In order to contribute to environmental protection in general, and to treat polluted water in particular, we made sure in this study to get rid of the synthetic dye (methyl orange) by adsorption on the chestnut shell.

We have used the latter before, once as a raw adsorbent, and once as a support for the preparation of activated carbon.

The adsorption of methyl orange on chestnut peel activated carbon has been studied in many scientific works, and the results show that chestnut peel activated carbon is an effective material for removing methyl orange.

Studying the effect of some parameters on the adsorption capacity, namely the initial concentration, mass of the adsorbent and catalyst contact time with results of 73.3% for activated carbon and 62.9% for raw chestnut peels.

**Key words:** adsorption; chestnut shells; synthetic dye; polluted; activated carbon.

## ملخص

من أجل المساهمة في حماية البيئة بشكل عام ، ومعالجة المياه الملوثة بشكل خاص ، حرصنا في هذه الدراسة على التخلص من الصبغة الاصطناعية (الميثيل البرتقالي) عن طريق الامتزاز على قشرة الكستناء. لقد استخدمنا هذا الأخير كمتزاز خام، ومرة اخرى كدعم لتحضير الكربون المنشط. تمت دراسة امتزاز برتقال الميثيل على الكربون المنشط لقشور الكستناء في العديد من الأعمال العلمية ، وأظهرت النتائج أن الكربون المنشط لقشور الكستناء مادة فعالة لإزالة الملون برتقال الميثيل. دراسة تأثير بعض الاعدادات على سعة الامتزاز ، وهي التركيز الأولي ، وكتلة المادة الماصة وقت التلامس بنتائج 73.3% للكربون النشط و 62.9% لقشور الكستناء الخام.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز ; قشور الكستناء; الصبغة الاصطناعية ;الكربون الملوث ; المنشط.



# *Introduction générale*

### Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète pour les êtres humains, les Animaux, les plantes, et les microorganismes. Pratiquement, tous les phénomènes vitaux de la biosphère, sont liés à la disponibilité de l'eau. L'eau n'est donc pas uniquement espace vital, vecteur énergétique au moyen de transport, mais également un élément essentiel pour tout Genre de production [1].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...etc.) ou agricole (pesticides, engrais,...etc.) est devenue actuellement un problème crucial et 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 [2].

Les colorants sont parmi les polluants organiques qui se manifestent en grande quantité dans les rejets industriels. Ils sont difficiles à traiter car les colorants ont une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradable [3].

Les chercheurs scientifiques de différentes disciplines (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...etc.) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées [4].

La prévention de la pollution repose sur les aspects suivants [5]:

- ❖ Aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- ❖ Aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des
- ❖ procédés de dépollution.

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

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des polluants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3]. Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. L'objectif de notre étude a pour but de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Pour cela, notre objectif de travail est focalisé sur étude d'adsorption de colorant dans le charbon actif afin de déterminer les principaux points suivants :

- ❖ Déterminer l'influence de quelques paramètres tels que : la masse d'adsorbant,
- ❖ la concentration de colorant et le temps d'adsorbant.
- ❖ Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant et déterminer les
- ❖ paramètres cinétiques de l'adsorption.

Notre étude est constituée quatre chapitres. Le premier chapitre constitue une étude bibliographique sur les colorants. Le deuxième chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption avec quelques modèles d'isothermes d'adsorption. Le troisième chapitre est consacré à la description des propriétés générales du charbon actif, son rôle dans l'élimination des polluants présents dans l'eau. L'étude expérimentale de l'adsorption de colorant MO (méthyle orange) sur le charbon actif synthétisé fera l'objet du quatrième chapitre, ainsi que la cinétique et les isothermes d'adsorption et nous terminons par une conclusion générale.

# *Chapitre I :*

## *Généralité sur les colorants*

### **I.1. Histoire des colorants**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre [6].

### **I.2. Définition des colorants**

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colorant en s'y dissolvant et en s'y dispersant [7]. Le colorant teint d'une façon permanente une ou plusieurs structures. La coloration est due à la réflexion ou l'absorbance de la lumière blanche par la molécule colorante à une longueur d'onde bien définie. Un quantum de lumière absorbé se traduit à une transition électrique, l'électron passe d'un niveau énergétique fondamentale à un niveau supérieur. Cette transition est suivie par émission de lumière colorée. L'absorption sélective d'énergie se fait par certains groupes d'atomes appelés chromophores et auxochrome [8].

Les chromophores proviennent des groupes aromatiques qui contiennent des doublets électroniques libres ou des complexes de métaux de transition servant à la coloration. Les auxochrome est un groupement d'atomes ionisés pouvant changer la fréquence d'absorption d'un chromophore. Ces groupes se trouvant sur un système aromatiques conjugués joignent la conjugaison par leurs doublets et absorbant sur le grand longueur d'onde en donnant une couleur plus intense [9].

**Tableau I.1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes [10].

| <b>Groupes Chromophores</b> | <b>Groupes Auxochromes</b>          |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Azo (-N=N-)                 | Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )  |
| Nitroso (-N=O)              | Amine secondaire (-NHR)             |
| Carbonyle (=C=O)            | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) |
| Vinyle (-CH=CH-)            | Hydroxyle (-OH)                     |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> )   | Alkoxy                              |
| Sulfure (>C=S)              | Groupements donneurs d'électrons    |

### **I.3. Classification des colorants**

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [11].

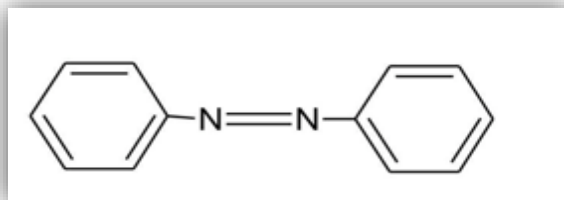
#### **I.3.1. Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [11].

##### **A. Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [12,13].

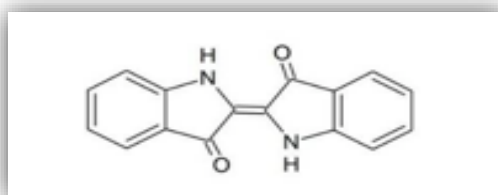
Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [13]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [14].



**Figure I.1:** Squelette des colorants azoïques.

### **B. Les colorants indigoïdes**

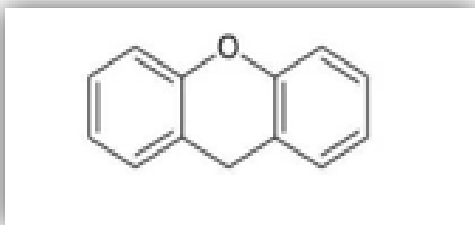
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [15, 16].



**Figure I.2:** squelette des colorants indigoïdes.

### C. Les colorants xanthènes

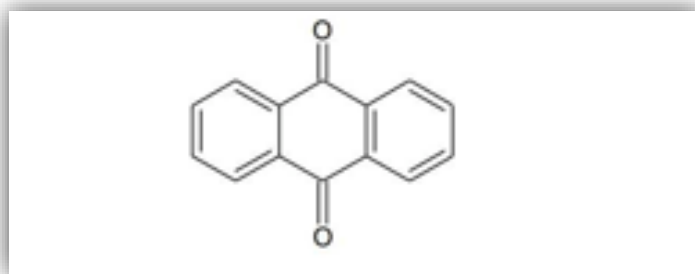
Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [17, 18].



**Figure I.3:** squelette des colorants xanthènes.

### D. Les colorants anthraquinoniques

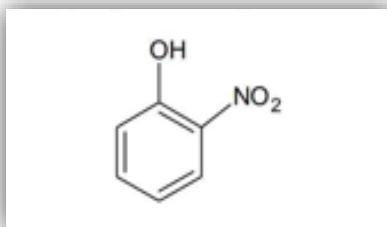
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc...) [19].



**Figure I.4:** squelette des colorants anthraquinoniques.

### E. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [20].



**Figure I.5:** squelette des colorants nitrés et nitrosés.

### F. les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetiers et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [21].

#### I.3.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [22].

### A. les colorants acides ou anioniques

Soluble dans l'eau grâce à leurs groupements Sulfinâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acrylique modifiées (nylon, polymide) en bain légèrement acide [23].

### B. les colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistante [24].

### C. les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture termine par la ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [25].

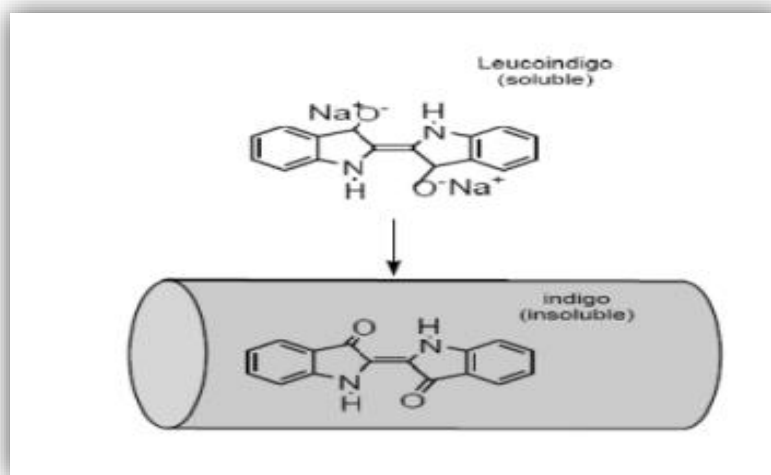
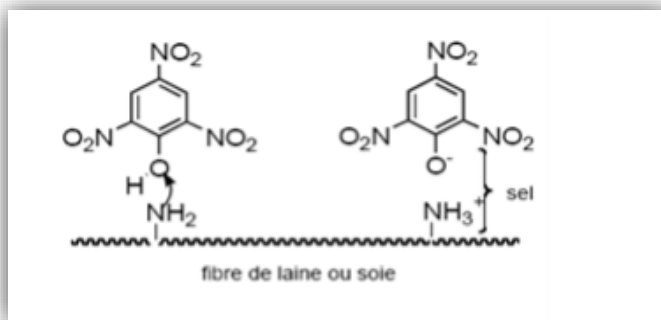


Figure I.6: Exemple de colorant de cuve.

### D. Les colorants directs

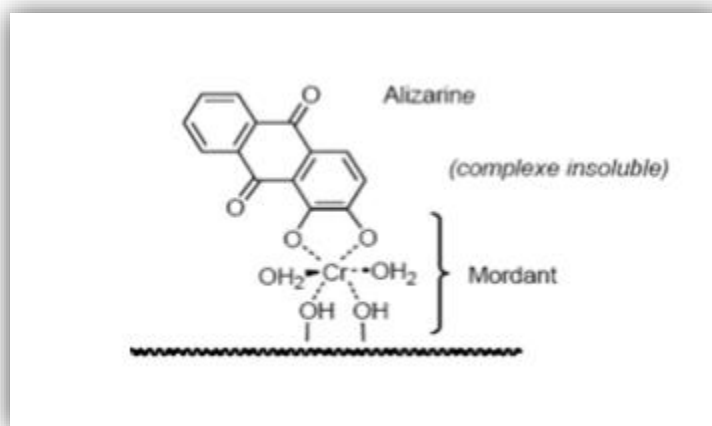
Ce sont des colorants à caractère anionique ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium... etc.) sont utilisés à la teinture des tissus de doubleurs, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [26].



**Figure I.7:** Structure de colorant direct.

### E. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [27].



**Figure I.8:** Exemple de colorant à mordants.

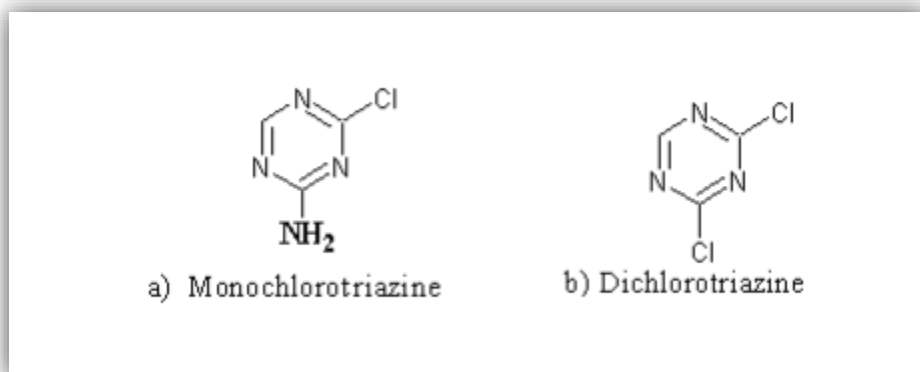
## F. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acide ou basique (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, poly acrylonitrile.....). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [26].

## G. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur la marche. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les  $\text{NH}_2$  et  $\text{NH}$  des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine.

La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, .....etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion colore se lie à la cellulose [28]. Ces colorants ont les structures suivantes :



**Figure I.9:** Exemple des colorants réactifs.

### **I.3.3. Classification technique**

La caractéristique des colorants utilisés dans l'industrie textile est les groupes acides sulfonique qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [29], suivant leur synthèse on peut les classés selon deux catégorie :

#### **A. les colorants naturels**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (Bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels à beaucoup diminue. Du fait de leur cherté, on ne les utilise plus dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spécieux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes [30].

#### **B. les colorants synthétiques**

Ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [31]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [32].

### **I.4. La pollution par les colorants**

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t. an<sup>-1</sup> et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 %. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur [33].

## **I.5. Toxicité des colorants synthétiques**

### **I.5.1. Toxicité des colorants azoïques**

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [34].

Or le caractère électro-attracteur des groupes azogène des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [12].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [35]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [12,36,37].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [33] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [36]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [34]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [36,38].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ( $-NO_2$ ) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [38], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1  $\mu\text{g/L}$  en colorant azoïque dans l'eau potable.

### **I.5.2. Toxicité des triphénylméthanes**

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [39, 40]. Fernandes et al [41], Rao [42] et Culp et al. [43] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [44] ou levure [45,46]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [40]. Dans le cas de la verte malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [43]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [47]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [48].

Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

### **I.5.3. Toxicité des colorants Indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [49]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [50]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [51, 52]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [53, 54]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [55] et une toxicité à court terme chez le porc [56].

### **I.5.4. Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [57, 58]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [59] et Hawkins et al. [60, 61] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tétraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [62].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante [63], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [64, 65]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofacolorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

### **I.6. Impact des colorants sur l'environnement et la santé**

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

#### **I.6.1. Impact sur l'environnement**

La production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe décomposés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux dépollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées.

#### **I.6.2. Les impacts dangereux sur la santé**

Sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent [66]:

- Etre mutagènes.
- Etre génotoxiques.
- Entraîner des cancers de la thyroïde.
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales.
- Contenir des substances cancérigènes.

- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes
- Augmentation de la perméabilité intestinale

### **I.7. Utilisation des colorants**

Les colorants présentent de nombreuses applications des différents domaines, on cite quelques - unes [67 ,68] :

- 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 des conservateurs (industrie automobile, ..... etc.);
- Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical, ..... etc.

### **I.8. Procédés de traitement des colorants**

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination de différentes pollutions par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage..etc.) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide /liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles [69]. Les effluents textiles avant d'être rejetés dans le milieu hydrique, ils doivent être traités. Pour cela plusieurs procédés de traitement peuvent être utilisés, on cite :

#### **I.8.1. Traitement physique**

- Coagulation
- Flocculation
- Filtration
- Osmose inverse

- Adsorption

### **I.8.2. Traitement chimique**

- oxydation classique
- réduction par  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
- méthode compleximétrique ....

### **I.8.3. Traitement biologiques**

- Traitement sur un lit fluidisé, boue activée... etc.

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font , en général , que déplacer la pollution d'une phase à une autre ; il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile , permettant une minéralisation complète.

### **I.9. Application des colorants**

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, fourrure, cuire (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...), que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (la gamme produite est complète, unique et indentifiable). Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilité [70].

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme << moins bons >>. La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments) [71].

Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti-malariques, ... etc.).

Dans le domaine de l'industrie de peinture et des bâtiments, les colorants sont utilisés pour toutes les techniques de la peinture ainsi que pour la préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.

Les colorants sont utilisés aussi dans le domaine de l'impression des papiers peints, la teinture du papier et du parchemin ainsi que la préparation des encres pour but d'améliorer et optimiser le colorant imprimé. Les pigments et colorants sont parmi les constituants les plus importants de l'encre, puisqu'ils lui confèrent ses caractéristiques optiques.

Ce sont eux qui portent le message, créent le décor, apportent la couleur, le brillant, ... etc. La plupart des pigments utilisés aujourd'hui dans les encres d'imprimerie sont des pigments organiques de synthèse. Les pigments sont sélectionnés suivant leurs propriétés et leur prix, qui peut représenter jusqu'à 65% du prix<< matière>> de l'encre [72].

# Chapitre II : Traitement par l'adsorption

### II.1. Description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent [73].

Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène toujours exothermique. L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide.

### II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène interfacial où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, donc tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface.

Ce phénomène s'appelle « l'adsorption » [74] L'adsorption est l'un des moyens mis à la disposition du traiteur d'eau pour éliminer les matières organiques non dégradables dissoutes, extraites de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés ainsi que l'élimination des métaux lourds qui peuvent être dissouts dans l'eau [75].

### II.3. Les types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

- ✚ Adsorption physique (physisorption).
- ✚ Adsorption chimique (chimisorption).

### **II.3.1. Adsorption Physique**

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [76].

### **II.3.2. Adsorption Chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques [77].

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée [77].

## **II.4. Facteurs influençant l'adsorption**

Le transfert des polluants est réagi par trois phénomènes physico-chimiques: l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprimé la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbats. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ces phénomènes [78].

### **II.4.1. La Température**

Le phénomène d'adsorption est exothermique, ainsi les résultats sont meilleurs à froid [79].

### **II.4.2. La Concentration**

Plus la concentration du substrat est élevée plus la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse adsorbant) est importante [80].

### **II.4.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée [79].

### **II.4.4. Nature d'adsorbât**

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté .en règle général, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croit avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substance organique, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croit à l'intérieur d'une série homologue.

### **II.4.5. Surface spécifique**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [79].

### **II.4.6. Vitesse d'adsorption**

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

### **II.4.7. Polarité**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), donc un soluté aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire 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 [81]. Est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères

poreux) elle par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine) [82].

### **II.4.8. Le pH**

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [83].

## **II.5. Paramètres affectant 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. Il s'agit des paramètres suivants :

### **II.5.1. Caractéristiques de la molécule**

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

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat. En effet, 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.

#### **II.5.1.2. Solubilité**

Les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. Plus la solubilité est grande plus les forces reliant le soluté au solvant sont fortes et plus faible sera l'adsorption [84].

#### **II.5.1.3. pKa**

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc 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. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié [85].

#### **II.5.1.4. 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.5.2. 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres facteurs, comme la température qui définit la nature de l'adsorption, peuvent également influencer la capacité d'adsorption [86].

#### **II.5.3. 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. Elle 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.). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante:

$$q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{II.1})$$

Sachant que :

q : Capacité d'adsorption du support (mg.g<sup>-1</sup>).

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

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

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

$m$  : Masse du support (g).

## II.6. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale [87]:

- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

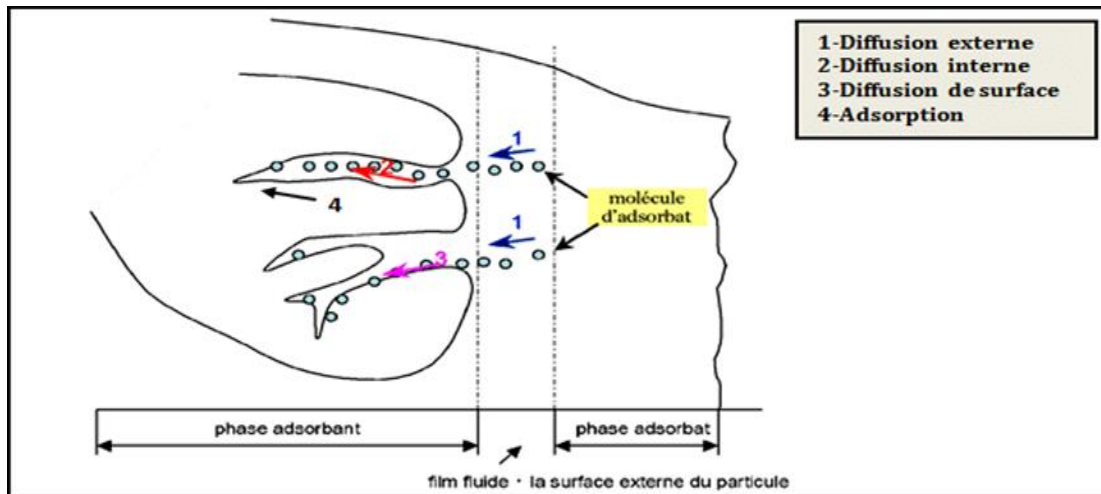


Figure II.10: Description du mécanisme d'adsorption.

## II.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbant de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.2), fait intervenir les étapes suivantes :

- ✚ **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- ✚ **2ème étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- ✚ **3ème étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente. 3a: Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface. 3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
- ✚ **4ème étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption, cependant, si l'adsorbant est poreux, ce qui est le cas le plus souvent, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption [88].

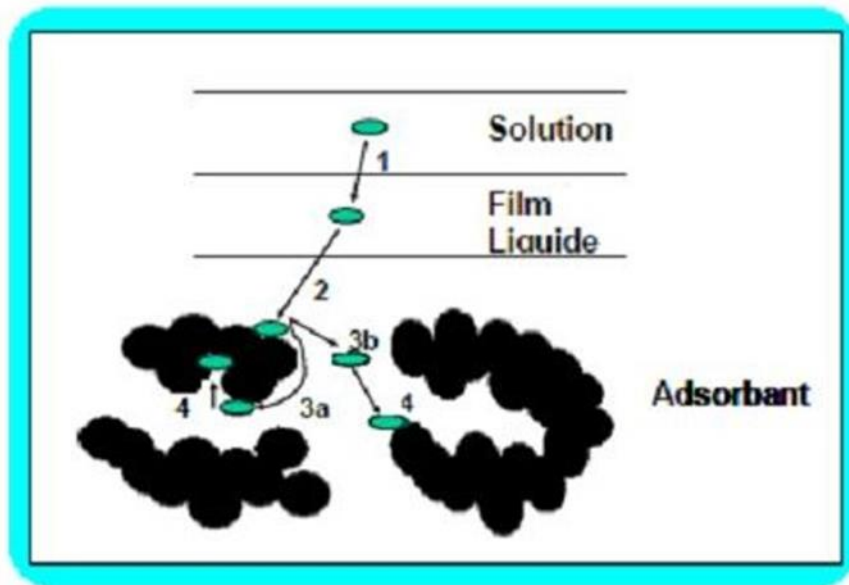


Figure II.11: Les étapes de la cinétique d'adsorption.

## II.8. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

### II.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [89] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

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

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{II.3})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre.

t : Temps de contact

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

$Q_t$  : Quantité adsorbée (mg / g) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

### II.8.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [90, 91] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \quad (\text{II.5})$$

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

$Q_2$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

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

### II.8.3. Diffusion intra-particule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [92] :

$$Q_t = k_{int} \times t^{1/2} + C \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$k_{int}$  : Constante de la vitesse de diffusion.

C : Constante

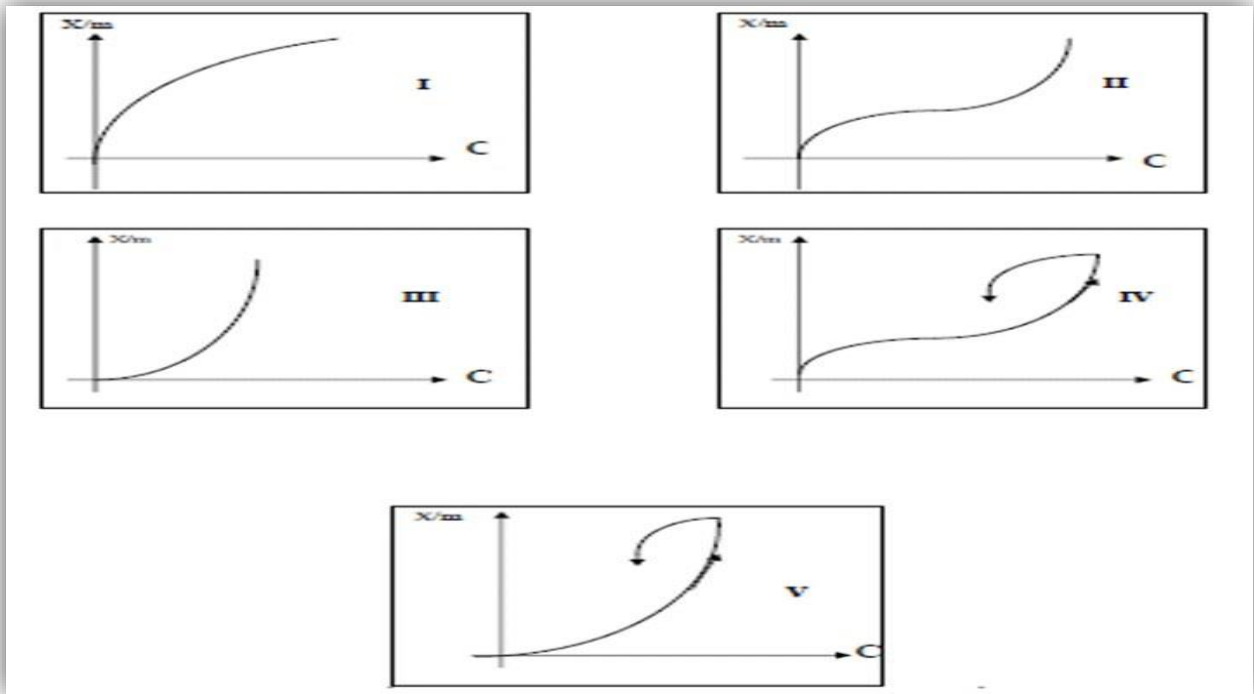
## II.9. Isothermes d'adsorption

L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis : en 1940 à BRUNUVER, DERMING et TELLER de proposer cinq types d'isotherme.

Une méthode relativement simple pour mettre en évidence le pouvoir adsorbant d'un matériau vis-à-vis d'une substance consiste à établir l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire à obtenir la quantité adsorbée en fonction de la concentration (ou de la pression partielle) du polluant dans le fluide à traiter.

La capacité d'adsorption est fonction, non seulement de la concentration mais également de la nature du polluant [93].

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié, les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et al. (1960) [94].



**Figure II.3:** Les différents types d'isotherme d'adsorption.

- **Isotherme de type I**

L'interprétation classique de cette isotherme qu'elle est relative à une adsorption pour une couche monomoléculaire complète adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à 25Å [95].

- **Isotherme de type II**

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée. Elle s'obtient dans le cas où les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est totalement recouverte d'une couche monomoléculaire. Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée. La polycouche peut alors se former et le nombre de polycouche peut être important au fur et à mesure que la pression relative augmente [95].

- **Isotherme de type III**

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption avant que la surface ne soit recouverte d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses. Les isothermes de type I, II et III sont réversibles, la désorption suit le même chemin que l'adsorption [95].

- **Isotherme de type IV**

La pente croît à des pressions relativement élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la polycouche démarre quand la monocouche est totalement réalisée ; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur de couche à l'intérieur du pore pour former un ménisque. Quand les pores sont complètement remplis de liquide, l'adsorption se localise à la surface des grains. La quantité adsorbée ne varie alors plus beaucoup, d'où la présence d'un palier [95].

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi, comme l'isotherme de type IV, lieu à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. C'est une isotherme très rare [95].

## **II.10. Modélisation de l'équation d'adsorption**

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants :

### II.10.1. Modèle d'adsorption de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption d'un soluté à la surface d'un solide ; qui est liée à la couverture des sites d'adsorption par une monocouche ; C'est un modèle simple qui est basé sur les conditions suivantes [96]:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène ».
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule.
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Il est décrit par l'expression suivante :

$$x = x_m \frac{bc}{bc+1} \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$x$  : Masse du soluté adsorbé (mg).

$x_m$  : Masse de soluté pour former la monocouche.

$b$ : constante.

$C$ : concentration du soluté (mg/l).

Sa formule linéaire s'écrit sous la forme suivante :

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

### II.10.2. Modèle d'adsorption de Freundlich

L'isotherme de FREUNDLICH a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de FREUNDLICH est la suivante

$$\frac{x}{m} = KC^n \quad (\text{II.9})$$

$\frac{x}{m}$  : La quantité du soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

$K, n$  : constante.

$C$  : la concentration du soluté (mg/l).

D'où K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque adsorbant à température T. L'équation linéaire de Freundlich est la suivante :

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

### II.10.3. Isotherme d'adsorption de BRUNAUER-EMMET-TELLER (B.E.T)

L'isotherme de (BET) a été proposée en 1938. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- Formation de plusieurs couches successives de molécules sur l'adsorbant.
- la surface de l'adsorbant est plane.
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.
- la chaleur d'adsorption de la 1ère couche est uniforme.
- la chaleur d'adsorption des couches suivantes est assimilée à la chaleur de liquéfaction.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{k c_e X_0}{(c_0 - c_e) \left[ 1 + \frac{(k-1)c_e}{c_s} \right]} \quad (\text{II.11})$$

$\frac{x}{m}$ : Masse d'impuretés adsorbées par la première couche par unité de charbon.

$C_s$  : Concentration de saturation.

K : Coefficient déterminé empiriquement.

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

On utilise la transformation de la (BET) suivante :

$$\frac{c_e}{x/m(c_s - c_e)} = \frac{1}{KX_0} + \frac{(K-1)}{KX_0} \frac{C_e}{c_s} \quad (\text{II.12})$$

## II.11. Généralités sur les adsorbants

### II.11.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>//g et jusqu'à ou plus de 1000 m<sup>2</sup>/g) donc ils sont caractérisés par leurs propriétés extérieures telles que leur surface spécifique et leur porosité [97]. Une importante surface spécifique est préférable pour avoir une grande capacité d'adsorption. La taille des micropores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne d'adsorbant, 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 [98].

### II.11.2. 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 est grande. Ce qui va alors augmenter le pouvoir de rétention de l'adsorbant, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.

### II.11.3. Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau ci-après :

**Tableau II.1:** Les différents types d'adsorbants [97].

|                     | Caractéristiques  |   |
|---------------------|---|---|
|                     | Origine (précurseur)  | Méthode d'obtention et principales caractéristiques   |
| Les charbons actifs | - Charbon ou matériau végétal.  | - préparés par pyrolyse.<br>- plusieurs centaines de qualités suivant le précurseur et les conditions de traitement |
| Les zéolithes       | - Aluminosilicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2 M, n SiO_2)$ .<br>(M est un métal alcalin ou alcalino-terreux, $n \geq 1$ ). | - cristaux de synthèse.<br>- plus de 100 espèces différentes par la valeur de n et la structure cristallographique. |

**Tableau II.1:** Les différents types d'adsorbants [97].

|                              |   |  |
|------------------------------|---|--|
| <p>Les alumines activées</p> | <p><math>\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5 \text{ H}_2\text{O}</math>.</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- produit de synthèse.</li> <li>- surface couverte de groupements Al OH</li> <li>- adsorption préférentielle par liaison hydrogène.</li> <li>- adsorbants amorphes, moyennement polaire et hydrophiles.</li> <li>- surface spécifique 150 à 300m<sup>2</sup>/g.</li> </ul>      |
| <p>Les gels de silice</p>    | <p><math>(\text{SiO}_2)_n, (\text{H}_2\text{O})_x</math></p>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- procédé hydrothermal. (formation du [Si (OH)<sub>4</sub>] puis polycondensation progressive)</li> <li>- surface couverte de groupements Si OH.</li> <li>- adsorption préférentielle par liaison hydrogène.</li> <li>- surface spécifique 350 à 800m<sup>2</sup>/g.</li> </ul> |
| <p>Le noir animal</p>        | <p>Os d'animaux</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Carbonisation en absence d'air</li> <li>- surface spécifique de l'ordre 120 m<sup>2</sup>/g.</li> </ul>   |
| <p>Les argiles activées</p>  | <p>Des aluminosilicates de formule brute proche des zéolites.</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.</li> <li>- structure cristalline différente de celle des Zéolites.</li> </ul>  |

# **Chapitre III :**

# **Charbon actif**

### III.1. Introduction

Il existe plusieurs types d'adsorbants tels les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithes [99] et quelques roches [100]. Le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrielle. Le charbon est historiquement parlant, le premier matériau adsorbant, il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

### III.2. Définition

Le charbon actif est une poudre noire, légère, constituée essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse (figure III.1). C'est, en fait, une sorte de charbon de bois présentant une très grande surface spécifique qui lui confère un fort pouvoir adsorbant.



**Figure III.12:** Charbon actif.

### III.3. Origine de charbon

Au cours de plusieurs millions d'années, l'accumulation et la sédimentation de débris végétaux dans un environnement de type tourbière provoque une modification graduelle des conditions de température, de pression et d'oxydoréduction dans la couche de charbon qui conduit, par carbonisation, à la formation de composés de plus en plus riches en carbone : la

tourbe (50 à 55 %), le lignite (55 à 75 %), la houille (75 à 90 %) et l'antracite (> 90 %). La formation des plus importants gisements de charbon commença au carbonifère, environ de -360 à -295 Ma. Dans son appellation courante, le terme désigne généralement la houille. Autrefois, il était appelé charbon de terre en opposition au charbon de bois.

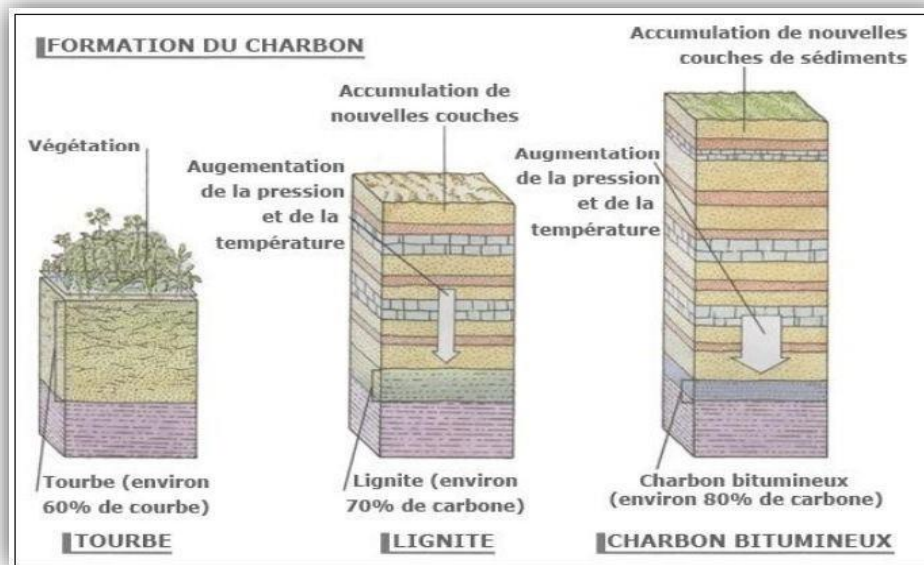


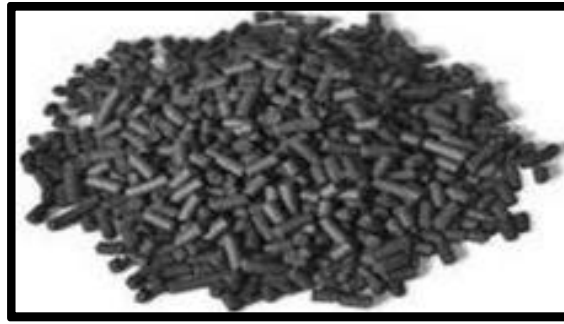
Figure III.2: Formation du charbon [101].

#### III.4. Les différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

##### III.4.1. Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [102].



**Figure III. 13:** Charbon actif en extrude [102].

#### **III.4.2. Les charbons actifs en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [102].



**Figure III.14:** Charbon actif en poudre [102] .

#### **III.4.3. Le charbon actif en grain**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [102].



**Figure III.15:** Charbon actif en grain [102].

### **III.5. Propriétés**

La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m<sup>2</sup>. Il est hydrophobe. L'adsorption des gaz nécessite des pores de 1 à 2 nm, alors que des pores de 2 à 10 nm suffisent pour l'adsorption des liquides. Cette poudre de charbon actif (comme tout charbon de bois) est très salissante. Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large qui existe dans un grain de matière. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale. Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif. [103]

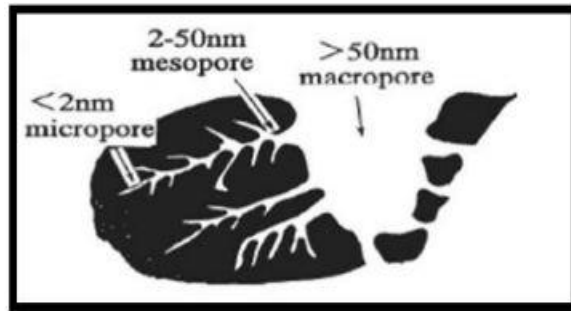
#### **III.5.1. Le volume poreux et la taille des pores [104]**

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant. Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry),

Les tailles de pores sont réparties en trois groupes :

- Les pores de largeur excédant 50nm appelés macropores.
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

A partir du CA obtenu, on détermine les différentes porosités tels que les microporeux, les mésoporeux ou les macroporeux [104].



**Figure III.16:** Structures des pores du charbon actif.

Le charbon actif est caractérisé par un vaste système de pores de taille moléculaire dont la surface interne varie de 400 m<sup>2</sup> /g à plus de 2000 m<sup>2</sup> /g. La structure des pores dépend du choix de la matière première. Les différentes structures poreuses peuvent être obtenues en faisant varier le degré d'activation du charbon actif [105].

### III.5.2. Le degré d'activation [106]

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation. Il est exprimé selon l'équation suivante:  $\text{Burn-off (\%)} = \frac{((\text{masse initiale}) - (\text{masse finale})) \times 100}{(\text{masse initiale})}$

### **III.5.3. Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est étroitement liée à sa structure poreuse. Charbons actifs utilisés pour fabrication de catalyseur ont généralement une surface spécifique de 800 à 1200m<sup>2</sup>/g, selon le degré d'activation. La surface spécifique (m<sup>2</sup>/g) de carbone poreux est plus souvent déterminée partir de la mesure d'adsorption de gaz à l'aide de la théorie Brunauer-Emmett-Teller BET (Hu et Srinivasan, 1999). La méthode la plus couramment employée pour caractériser ces aspects structurels de la porosité est basée sur l'interprétation de l'isotherme d'adsorption d'azote

### **III.5.4. Les caractéristiques physiques**

Les caractéristiques physiques du grain de charbon actif permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif [107].

### **III.5.5. La granulométrie**

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

### **III.5.6. La dureté**

La dureté du matériau exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines poussières nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation. [103]

### **III.5.7. La masse volumique**

Est aussi un paramètre à prendre en compte lors du remplissage des installations et de la manipulation.

### **III.5.8. Le taux de cendre**

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Plus le

taux de cendre est bas, meilleur est le charbon actif. Ce taux augmente généralement avec l'étape de régénération.

### III.5.9. Les fonctions de surface

Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. La chimie de surface du charbon résulte de l'existence d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène, le chlore, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes forment des groupes organiques fonctionnels (fonctions pendantes), tels que les cétones, les éthers, les amines et les phosphates situés sur les pourtours des cristallites de charbon. [103].

Leur teneur dépend de l'origine du charbon et de sa méthode d'activation, et détermine l'acidité ou la basicité du matériau : leur présence a un effet non négligeable sur l'adsorption de molécules polaires. En outre, ces radicaux peuvent affecter les capacités catalytiques du matériau et gêner physiquement l'adsorption de molécules non polaires. La méthode de dosage de Boehm, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie photo électronique XPS sont utilisées afin de connaître les fonctions de surface [108].

### III.6. Les caractéristiques chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption [109].

#### III.6.1. Les différents types de charbons

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

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

### III.6.2. Qualité et performances [110]

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

- **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.
- **L'indice d'iode :** 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.
- **L'indice de bleu de méthylène :** Peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules.

### III.7. Les domaines d'utilisations charbon actif [111]

#### III.7.1. Filtration

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

#### III.7.2. Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore :  $\text{Cl}_2$  ; acide hypochloreux :  $\text{HClO}$  ; hypochlorite :  $\text{ClO}^-$ ) est réduit en chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) par une action catalytique.
- Traitement des effluents liquides.

- Détachage des vins blancs, comme le Champagne produit à partir de pinot noir (raisin noir à jus blanc), les pigments de la peau du raisin, qui peuvent colorer le jus, sont absorbés par un charbon activé chimiquement et exempt de fer afin d'éviter la casse ferrique du vin.
- Décoloration du sucre.
- Décaféination du café : avec de l'eau.
- Stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

### III.7.3. 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).
- Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

### III.7.4. Alimentation

Le nombre d'applications du charbon actif dans le secteur alimentaire est infini. Les bons aliments doivent avoir un aspect, une odeur et un goût agréable. C'est fondamental pour la qualité des aliments comme pour leur commercialisation. C'est pourquoi le charbon actif est l'agent par excellence d'élimination des produits contaminants organiques indésirables pour toute une gamme de matières premières ou intermédiaires et de produits finis du secteur alimentaire. Nous présentons une sélection des principales applications pour la purification des produits alimentaires. [103]

#### III.7.4.1. Raffinage de la canne à sucre

Les qualités CAP et CAG sont adaptées à la décoloration des sirops de canne à sucre avant la cristallisation des sucres granulés blancs raffinés. Ils absorbent les pigments des plants de canne à sucre et les couleurs apparues en cours de traitement (par ex. mélanodines et caramels). [103]

#### **III.7.4.2. Produits alimentaires biochimiques**

Des qualités spéciales de CAP et CAG adsorbent notamment les autres colorants des mélasses des acides citrique et lactique ainsi que d'autres produits alimentaires biochimiques. Le CAP peut également servir à favoriser la conversion biochimique lors du processus de fermentation. Pour la purification finale des lactates et des gluconates, des produits charbon actif de haute pureté sont appliqués pour respecter des impératifs de pureté extrêmement stricts. [103]

#### **III.7.4.3. Lactose**

Des qualités de CAP spécifiques sont utilisées dans le cadre de processus par lot typiques pour la purification du lactose comestible afin d'obtenir un lactose de qualité pharmaceutique aux cristaux blancs purs. Le lactose comestible ou sucre laitier est généralement produit à partir d'un petit lait contenant environ 6,5 % de matière sèche. Il est clarifié et concentré à 55-65 % de solides totaux. Après refroidissement, la plupart se cristallisent sous forme de monohydrate de lactose. Le charbon actif sert en l'occurrence à éliminer du lactose comestible la riboflavine (vitamine B2 de couleur jaune), les protéines résiduelles et leurs produits de dégradation. [103]

#### **III.7.4.4. Aromatisants**

Les protéines végétales hydrolysées (PVH) et le glutamate de sodium sont des aromatisants très communs, notamment pour la cuisine. Les PVH sont habituellement décolorées avec charbon actif en poudres spécifiques. Pour la purification du glutamate de sodium, le CAP comme le CAG sont utilisés, selon les conditions de traitement, soit pour purifier la solution de glutamate/acide glutamique, soit pour décolorer la liqueur mère recyclée. [103]

#### **III.7.4.5. Huiles végétales et huiles de poissons**

Afin d'éliminer les polluants organiques persistants (POP) comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les dioxines et les diphényles polychlorés, il a été démontré que des qualités de CAP spécifiques pouvaient rendre les huiles végétales et de poissons conformes aux normes de pureté réglementaires. Les qualités de CAP sont souvent exploitées conjointement avec des terres décolorantes dans le cadre des processus de raffinage des huiles végétales. Elles servent également à la détoxification sélective des huiles de poissons crus pour la production d'aliments pour poissons. [103]

### **III.7.5. Autres utilisations**

Le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant est un bon exemple. La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, et les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader. Heureusement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif. Dans les années 1970, trois larges fabrications du charbon actif utilisés par New Jersey pour enlever des composés aromatiques et même des Oligo-métaux tels que le plomb et le cadmium toxiques des eaux usées.

Le charbon actif a également trouvé l'application large dans la boisson pharmaceutique et alcoolisée, et les industries de galvanoplastie; dans le déplacement des pesticides et gaspillage de fabrication de pesticide; pour le traitement de l'eau usagée du pétrole et le facteur textile; et pour la remédiation des eaux souterraines polluées. Bien que le charbon actif soit manufacturé. Pour des usages spécifiques, il est difficile de le caractériser quantitativement. En conséquence, les épreuves de laboratoire et les expériences d'installation pilote sur un type de rebut spécifique précèdent normalement l'installation des équipements de charbon actif [112].

### **III.8. Les avantages et les inconvénients du charbon actif [113-114]**

Les avantages et les inconvénients du charbon actif regroupé sur le tableau suivant :

**Tableau III.1:**Avantages et inconvénients du charbon actif.

| <b>Avantages</b>   | <b>Inconvénients</b>   |
|--|--|
| Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé   | le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.  |
| Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.  | Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.                                |
| L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.   | la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L <sup>-1</sup>                                       |
| La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination | Durée de vie limitée.  |
| Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.   | Pré filtration : Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas. |
| Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en  | Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le   |

|  |  |
|--|--|
| particulierles solvants.   | charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.  |
| Il retient un grand nombre de substanceschimiques en même temps.       | Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peutêtre régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité |
| Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité. |  |
| Il est facilement disponible et de bon marché.                         |  |
| Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.                 |  |

### III.9. Fabrication de charbon actif

La structure et la nature chimique d'un charbon actif évoluent tout au long des processus de fabrication. Sa structure est formée de feuillets de carbone arrangés de manière irrégulière laissant des interstices entre eux. Ainsi, le matériau ne possède qu'une porosité rudimentaire dite primaire (pores trop petits ou en nombre restreint) et ne peut être employé comme adsorbant sans un traitement complémentaire.

En conséquence, le pouvoir adsorbant du charbon est créé ou augmenté en éliminant par un procédé d'activation les goudrons et autres matières carbonées désorganisées issues de la décomposition du composé organique qui obstruent les pores. La structure interne du composé activé est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » polyaromatiques appelés Unités Structurales de Base (USB). Comme l'ordre dans lequel les feuillets sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite, on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau [115].

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure III.7). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie; fraction en poudre et fraction en granulé; ensuite elle subit un traitement de carbonisation et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif:

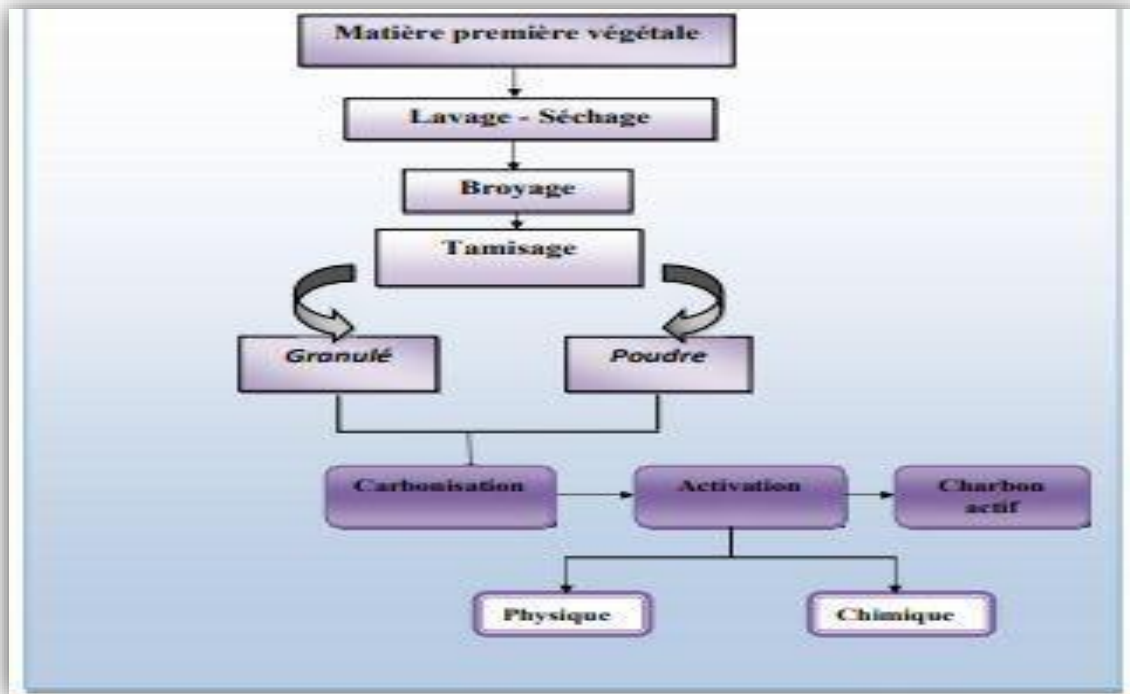


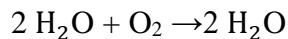
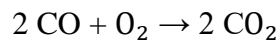
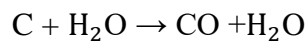
Figure III. 17: Les étapes de fabrication du charbon actif.

### III.9.1. Etape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse)

Cette étape est nécessaire pour transformer la matière première en charbon carbonisé qui est la première étape pour faire du charbon actif.

Le charbon issu de matières premières carbonées est très caractéristique : c'est une matière qui présente une infinité de pores (quelques Angströms) obstrués par de Tamisage Broyage Granulé Poudre Matière première végétale v Carbonisation Activation Physique Chimique Charbon actif Lavage - Séchage matière organique. Pour être transformée en charbon activé, cette matière carbonée doit être débarrassée de tous ces produits organiques. Pour cela, on chauffe à haute température (300°C) dans un four rotatif ou vertical [116].

Etape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce selon deux procédés distincts : l'activation physique: le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions [115]:



La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense : elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du

carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine.

### **III.9.2. l'activation chimique**

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation : acide phosphorique, acide sulfurique, sulfure de potassium, chlorure de zinc (interdit pour les applications agroalimentaires), sels de cuivre, potasse..... Ces agents chimiques favorisent la déshydratation. Le matériau brut est imprégné de ces agents mis sous forme de pâte puis ce mélange est chauffé.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation chimique présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules. Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micro-pores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm) [115].

### **III.10. Les précurseurs utilisés pour la fabrication de charbon actif**

La fabrication des charbons actifs provenant des différents matériaux de déchet végétal a pu atteindre le stage pratique où il a été accordé un grand intérêt à son application dans différents domaines de traitement des eaux et d'épuration des effluents industriels. Plusieurs chercheurs ont étudiés la fabrication de cet adsorbant à partir d'une variété de matériaux végétaux. L'inventaire que nous avons fait dans ce sens nous a permis de mieux connaître les sources de fabrication de charbon actif et leurs modes d'exploitation. Nous citons dans cette liste quelques origines avec quelques références bibliographiques.

- ❖ pulpe de pomme [116].
- ❖ Noyaux des dattes [117-118].
- ❖ Noyaux d'olives [119,120].
- ❖ les noyaux d'abricot [121, 122].
- ❖ les noyaux de pêche [123].
- ❖ Biomasse des plantes (*euphorbia rigida*) [124].
- ❖ les écales de châtaigne [125].
- ❖ les grains de raisins [126].
- ❖ le café [127].
- ❖ le cône de pin [128].
- ❖ le nerprun de la mer [129].
- ❖ les écales de pécan [130].
- ❖ les écales de noix [131].
- ❖ les écales de riz [132]

# Chapitre IV : Etude d'adsorption du méthyle orange sur charbon actif

### IV.1. Introduction

Les travaux est réalisé au laboratoire de génie des procédés à l'université de 20 aout 1955 Skikda. Nous allons d'abord préparer un charbon actif à partir des coquilles de châtaigne. Afin de mieux comprendre le processus d'adsorption du méthyle orange (MO), plusieurs facteurs physico- chimique tels que le temps de contact, la masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat ont été étudiés. Ensuite, nous appliquons différents modèles pour déterminer le mécanisme d'adsorption.

### IV.2. Matériels et appareillage

Les matériels et les produits utilisés ci-dessous:


- ✓ Pipette graduée
- ✓ Fiole jaugée
- ✓ Chronomètre
- ✓ Bécher
- ✓ Eprouvette gradué
- ✓ Pissette
- ✓ Une étuve
- ✓ Burette
- ✓ Tube à essai
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Une balance
- ✓ Four
- ✓ Spectrophotométrie UV-Visible
- ✓ Filtre ou centrifugeuse

### IV.3. L'adsorbat et l'adsorbant

#### IV.3.1. L'adsorbat

Le colorant étudié est le méthyle orange (MO) appartient à la famille anionique ou acide, aussi appelé Hélianthine de formule chimique  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ . Ce colorant se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune orangé. Il est couramment utilisé en chimie comme

indicateur coloré pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune orangé). Les propriétés chimiques et physiques de méthyle orange sont présentées dans la figure suivante :

| Nom commercial<br>Nom chimique                           | Méthylorange<br>Orange de Méthyle | Aspect et structure chimique  |
|--|-----------------------------------|---|
| Famille  | Colorants azoïques                |  |
| Formule brute  | $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$           |   |
| Solubilité dans l'eau (g.L <sup>-1</sup> ) à<br>19,85 °C | 5,20                              |   |
| Point de fusion  | > 300°C                           |   |
| pH   | -                                 |   |
| Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )                     | 327,33                            |   |
| Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )                    | 1,28                              |   |

**Figure IV.18:** Caractéristiques physico-chimiques du méthylorange et sa structure chimique.

### IV.3.2. Adsorbant

L'adsorbant utilisé est la poudre des coquilles de châtaigne bruts et charbon actif à base des coquilles de châtaigne.

#### IV.3.2.1. Préparation des coquilles de châtaigne brute

Avant leur utilisation; les coquilles de la châtaigne il doit être lavé et bien, On le met au soleil pour le sécher et puis bien broyer jusqu' à ce qu'il devienne poudre.

#### IV.3.2.2. Préparation de charbon actif

Une fois que les coquilles de châtaigne sont devenues en poudre, nous en prenons une quantité et brûlons dans un four pendant une heure à une température de 400 °C.

#### IV.4. Adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne et charbon actif

##### IV.4.1. La courbe d'étalonnage

A partir d'une solution mère de méthyle orange (MO) de concentration 10 mg /l, nous préparons une série des solutions filles de concentration connues: 1 à 30 mg/l sous une agitation magnétique à une température ambiante. A l'aide de spectrophotomètre UV visible à longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 465$  nm on mesure l'absorbance de la solution pour les différentes concentrations.



Figure IV.19: Solutions diluées du MO.

##### IV.4.2. Influence du temps sur le rendement d'adsorption

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, de façon comparative, les quantités de colorant adsorbé en fonction de temps pour une concentration initiale donnée. Des prélèvements sont effectués à des intervalles du temps, permettant de suivre l'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps. La capacité d'adsorption du méthyle orange à l'instant t et à l'équilibre sont calculés à l'aide des équations suivantes :

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

Où:

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre respectivement en (mg/g);

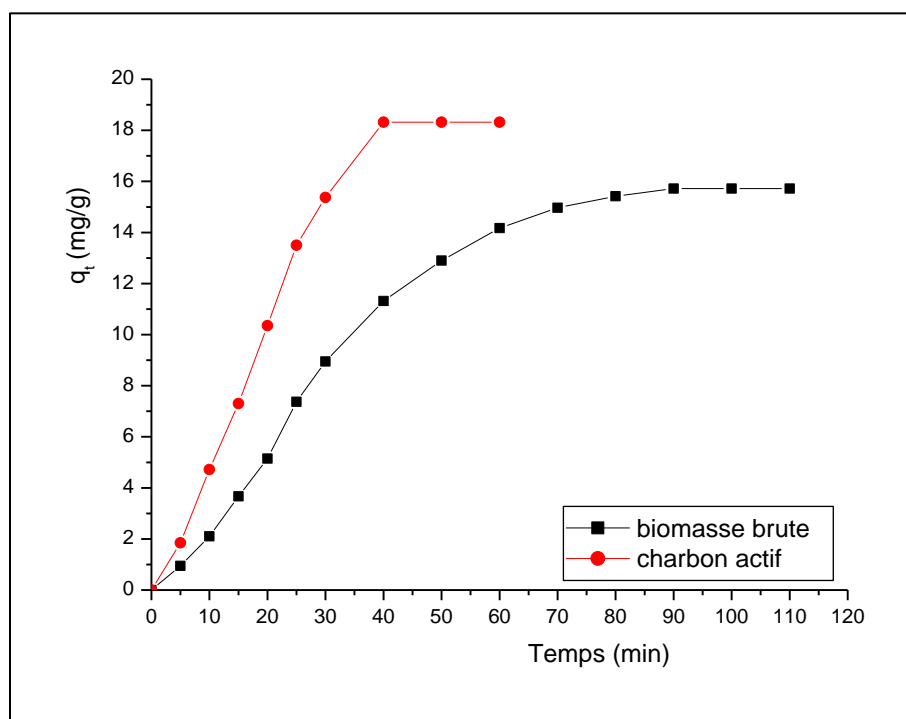
$C_0$  : La concentration initiale de MO (mg/l)

$C_e$  : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l)

V: Volume de la solution en (L).

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

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante:



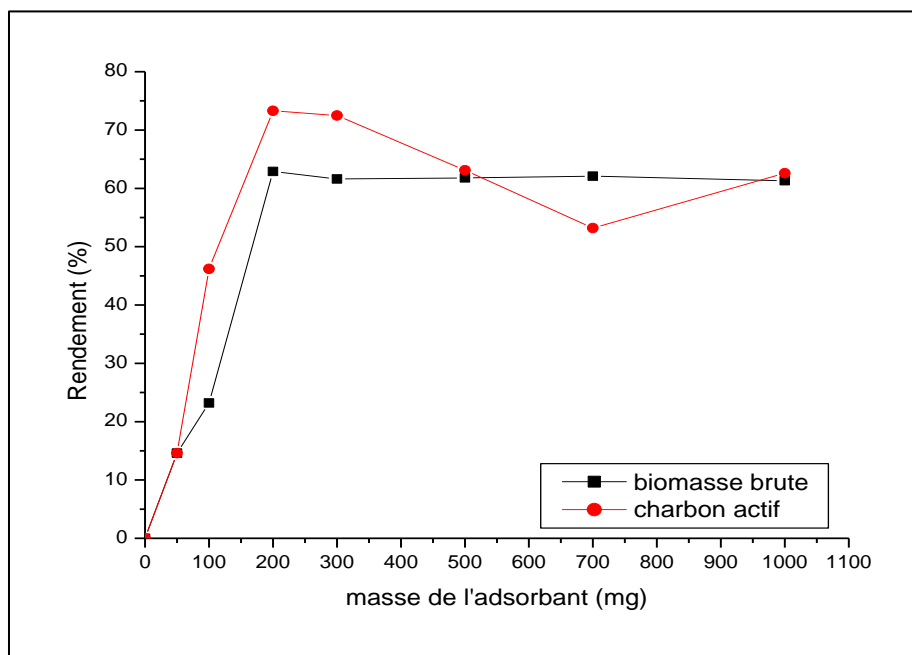
**Figure IV.3:** Influence du temps sur la quantité d'adsorption du méthyle orange.

Les résultats obtenus dans la figure IV.3 montre que la quantité d'adsorption du MO sur les coquilles de châtaigne brute et le charbon actif augmente en fonction du temps d'agitation jusqu'à l'obtention d'un palier celui-ci indique que l'équilibre est atteint pour les deux adsorbants. L'équilibre est atteint pour le méthyle orange après un temps de contact au bout de 90 min pour les coquilles châtaigne brute et 30 min pour le charbon actif.

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

L'effet de la masse initiale du charbon actif et les coquilles de châtaigne brute a été étudiée à une concentration initiale 10 mg/l pour méthyle orange, nous varions la masse de l'adsorbant comme suit: 50 mg, 100 mg, 200 mg, 300 mg, 500 mg, 700 mg et 1000 mg a une température ambiante, puis agiter pendant 30 min pour le charbon actif et 90 min pour les arêtes de châtaigne brute.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante:



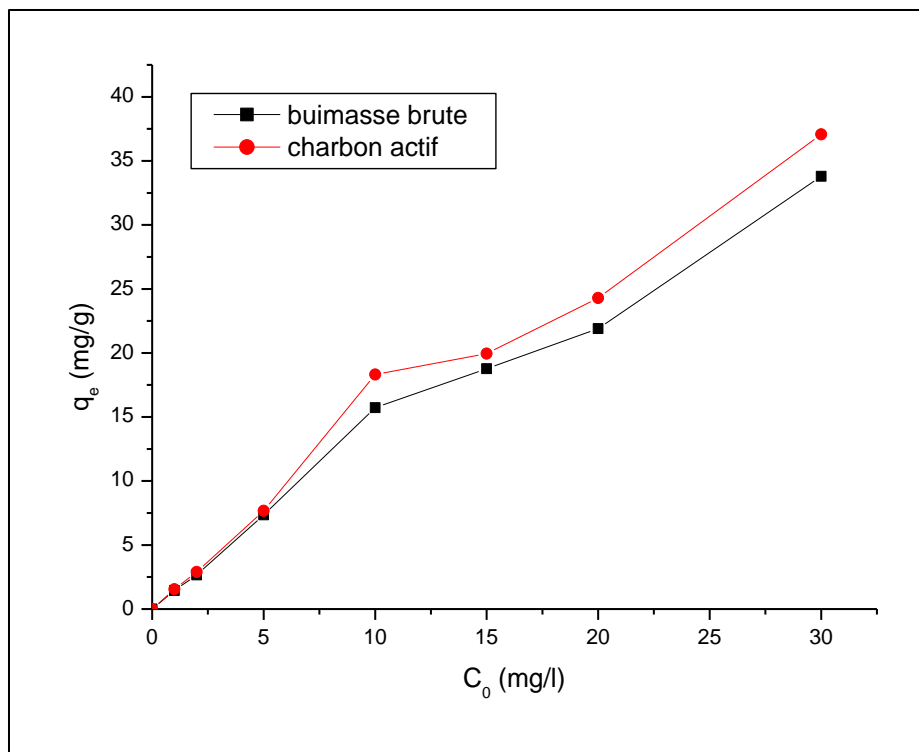
**Figure IV.20:** Effet de la masse de l'adsorbant sur le rendement d'adsorption.

D'après les résultats nous remarquons que le rendement d'élimination de l'adsorbant (MO) augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé et qu'il y a apparition d'une saturation correspondant à maximum d'efficacité à partir 200 mg pour les coquilles de châtaigne brute et le charbon actif. En effet l'augmentation de la dose de l'adsorbant fait croître le nombre des sites pour la fixation de méthyle orange.

#### IV.4.4. L'influence de la concentration initiale sur l'adsorption

L'effet de la concentration initiale en colorant a été étudié en agitant 500 ml de solution aqueuse de méthyle orange à des différentes concentrations initiales comme suite: 1 mg/l, 2 mg/l, 5 mg/l, 7 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, 20 mg/l et 20 mg/l, on ajoute une masse de l'adsorbant 200 mg pour les deux adsorbants les coquilles de châtaigne brute et le charbon actif, l'ensemble est agité

pendant le temps de contact précédemment, et centrifugé puis analysé par la spectroscopie UV – visible. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante:



**Figure IV.21:** Influence de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.

Les résultats expérimentaux montrent que la capacité d'adsorption est directement proportionnelle avec l'augmentation de la concentration initiale pour les deux adsorbants. Ceci signifie que le taux de saturation n'est pas atteint et que notre adsorbant pourrait adsorber des quantités de méthyl orange plus important.

#### IV.5. 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.5.1. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

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

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

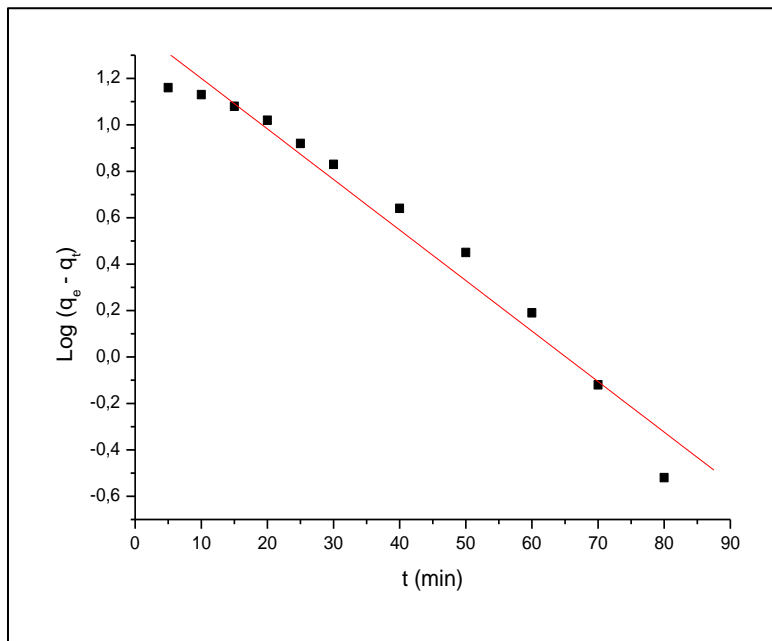
Où :

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

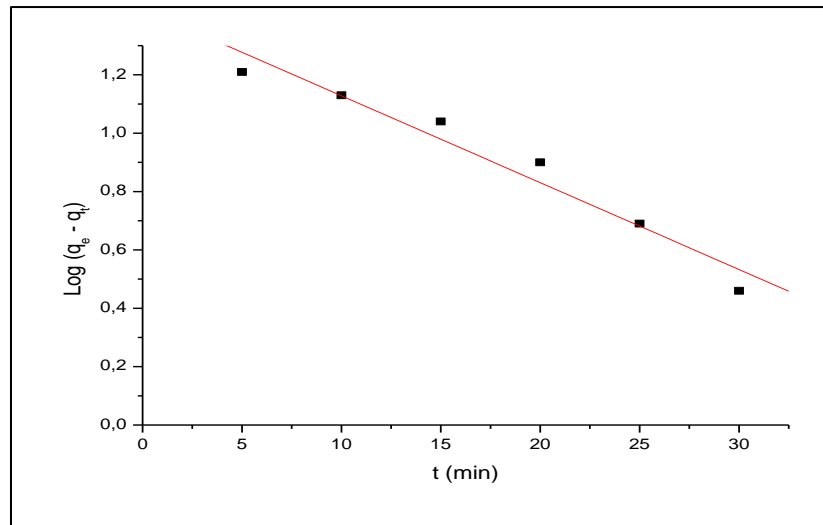
$q_t$  : la capacité d'adsorption à l'instant  $t$ ;

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

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



**Figure IV.22:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de MO sur les arêtes de châtaigne brute pour le modèle pseudo-premier-ordre



**Figure IV.23:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-premier-ordre.

#### IV.5.2. 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 :

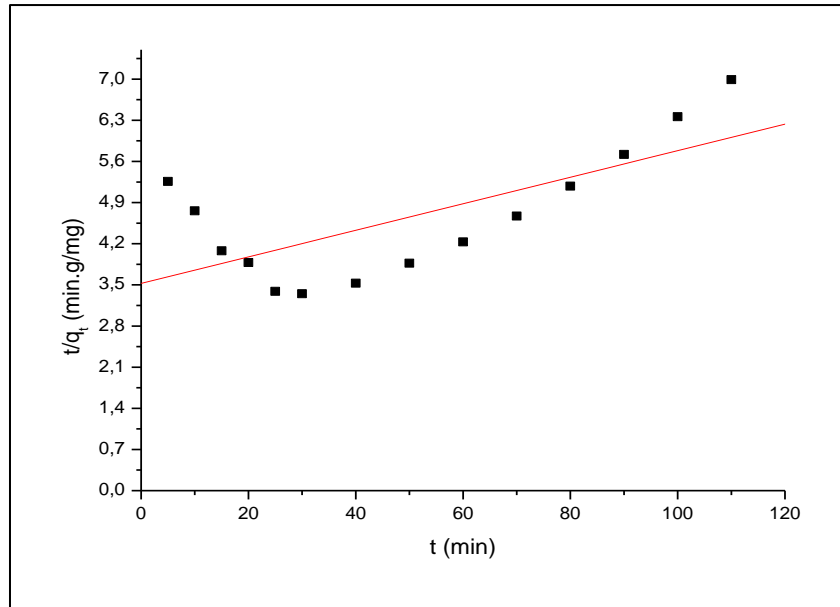
$k_2$  : constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre;

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

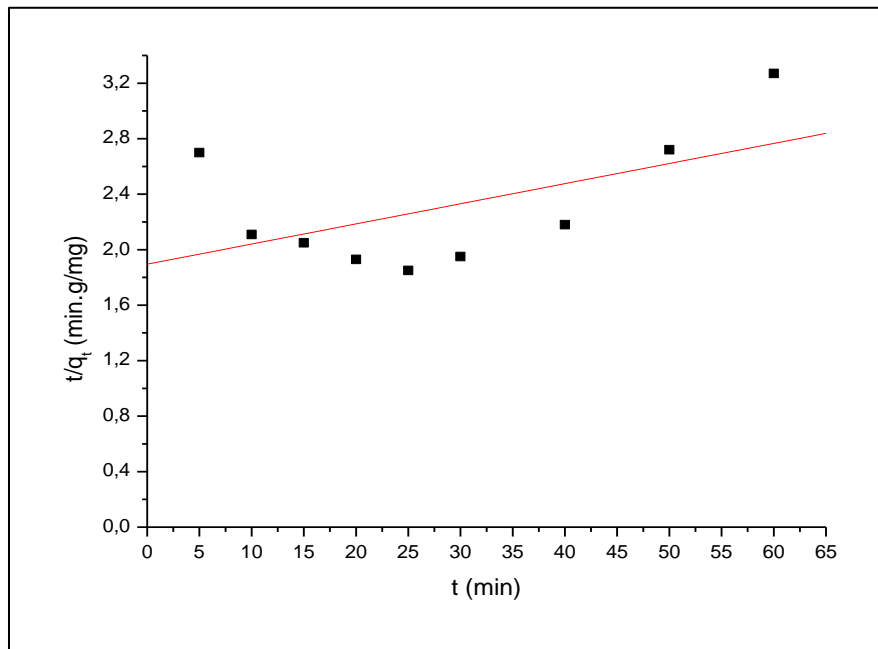
$q_t$  : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min) ;

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



**Figure IV.24:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les arêtes de châtaigne brute pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.



**Figure IV. 25:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle pseudo-deuxième-ordre.

### IV.5.3. Diffusion intra-particulaire

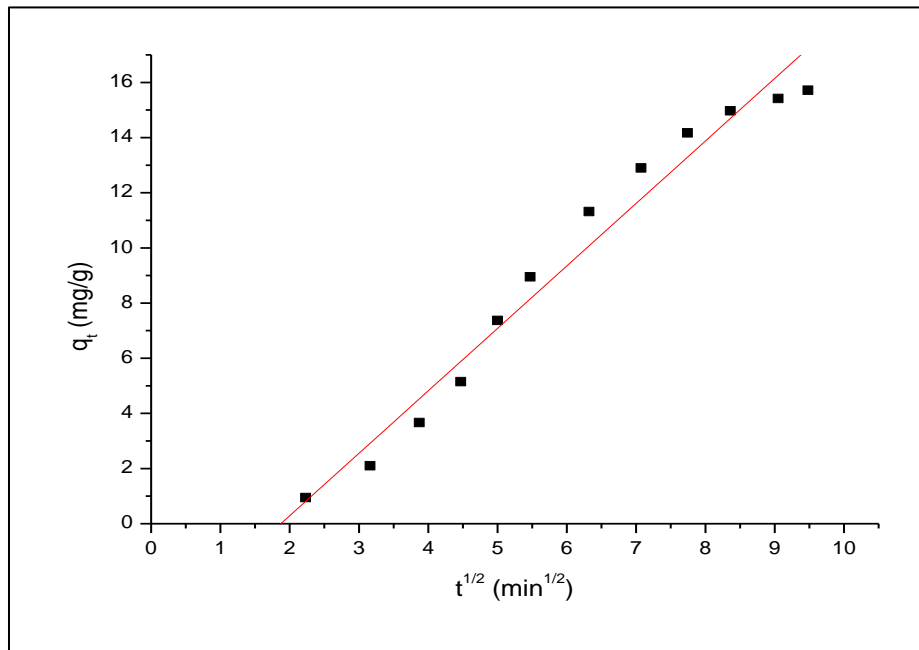
Le modèle de diffusion intra-particulaire est proposé par Weber et Morris. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption. Il est représenté par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

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

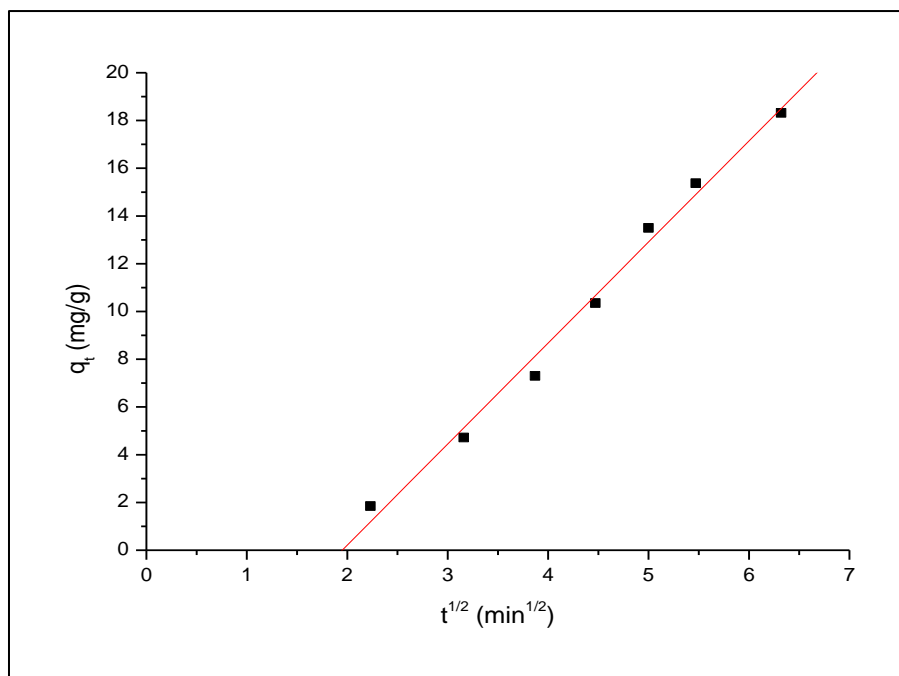
Où:

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

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



**Figure IV .26:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute pour le modèle diffusion intra-particulaire.



**Figure IV.27:** Modélisation de la cinétique d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif pour le modèle diffusion intra-particulaire.

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

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

|               | $q_e$<br>(mg/g)<br>exp | Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre |       |                               | Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre |       |                               | diffusion intra-particulaire |       |       |
|---------------|------------------------|------------------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|------------------------------|-------|-------|
|               |                        | $q_e$<br>cal(mg/g)           | $R^2$ | $K_1$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $q_e$<br>cal(mg/g)            | $R^2$ | $K_2$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $K_{int}$                    | C     | $R^2$ |
| Brute         | 15.72                  | 26.17                        | 0.98  | 0.050                         | 44.28                         | 0.70  | 1.44<br>$10^{-4}$             | 2.26                         | -4.24 | 0.98  |
| Charbon actif | 18.32                  | 26.66                        | 0.97  | 0.068                         | 68.91                         | 0.55  | 1.11 $10^{-4}$                | 4.23                         | -8.24 | 0.99  |

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, et les valeurs des  $q_e$  calculées par rapport à  $q_e$  expérimentale, nous remarquons que le modèle du pseudo premier ordre est le modèle le plus fiable pour les deux adsorbants les coquilles de châtaigne et charbon actif.

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

Pour la diffusion intra-particulaire on remarque que le constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire du charbon activé est supérieurs à celles les arêtes de châtaigne brute pour l'adsorption de méthyle orange. Avec des coefficients de corrélation élevés, ce qui indique l'existence d'une diffusion dans les pores.

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

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

##### **IV.6.1. Modèle de Langmuir**

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

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) ;

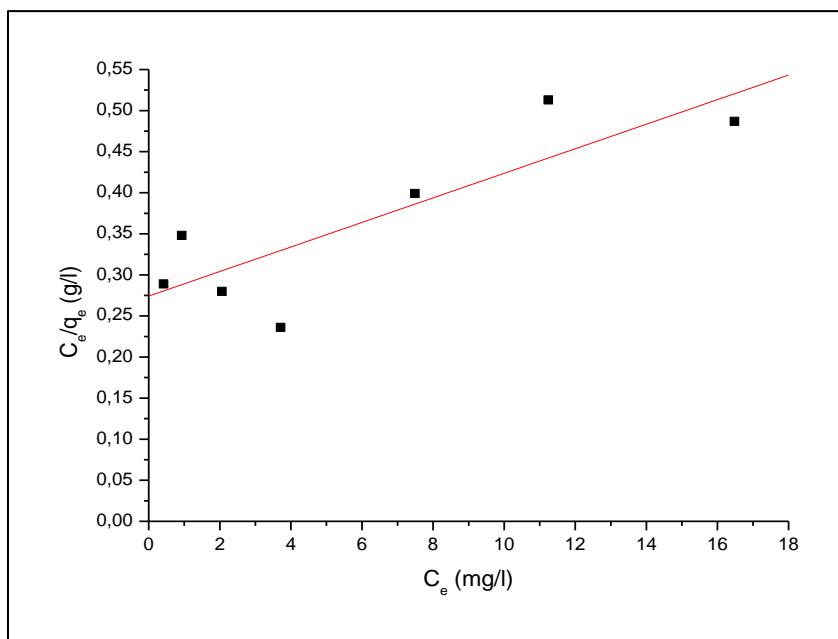
$q_{\max}$  : quantité d'adsorption maximale en (mg/g) ;

$b$  : paramètre de Langmuir ;

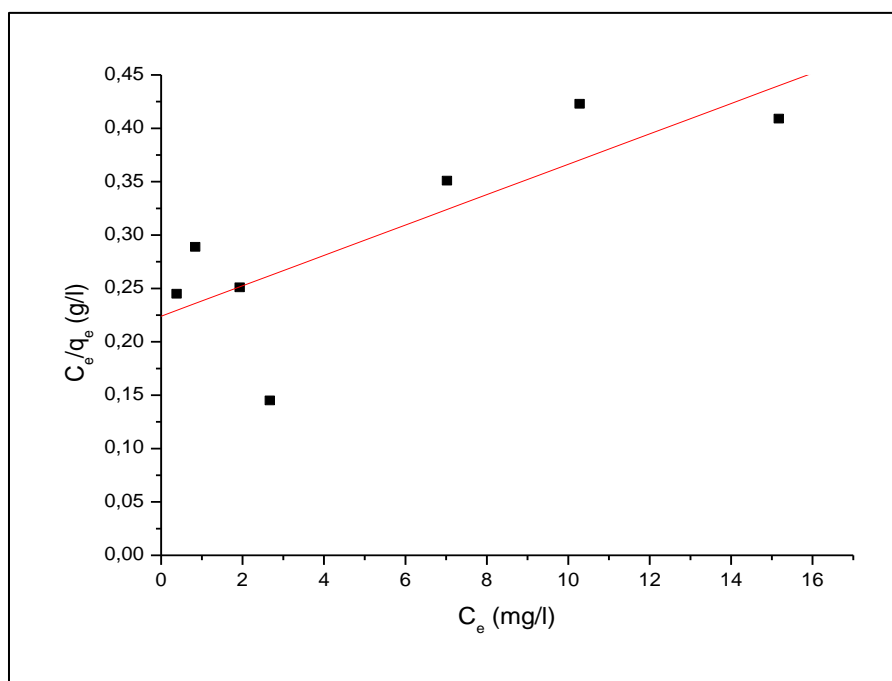
La linéarisation de l'équation donne :

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

La détermination des isothermes d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute et charbon actif par le modèle de Langmuir est présente sur les figures suivantes:



**Figure IV.28:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute brute selon le modèle de Langmuir.



**Figure IV.29:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur le charbon actif selon le modèle de Langmuir.

### IV.6.2. 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).

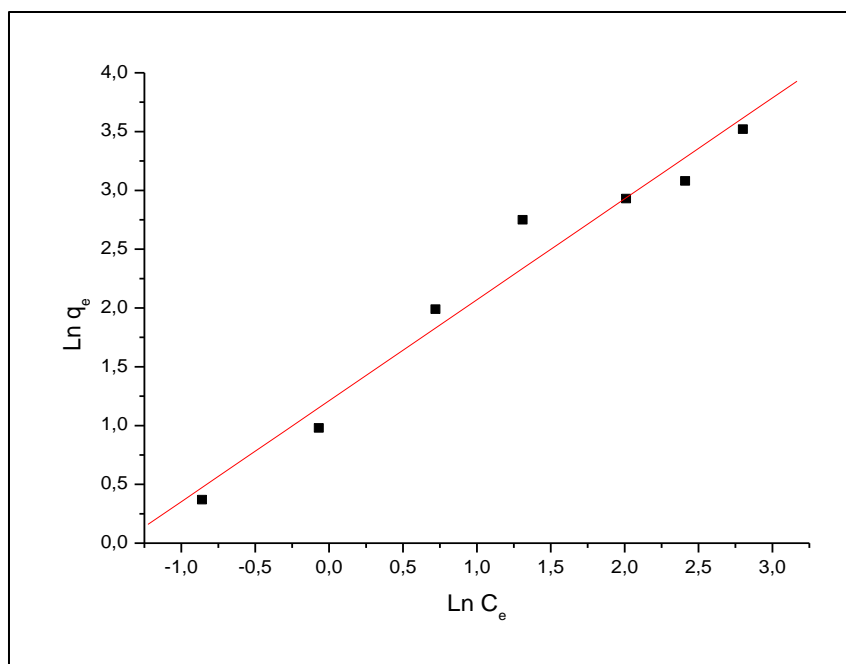
$q_e$  : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

$K_f, n$  : des constantes de Freundlich ;

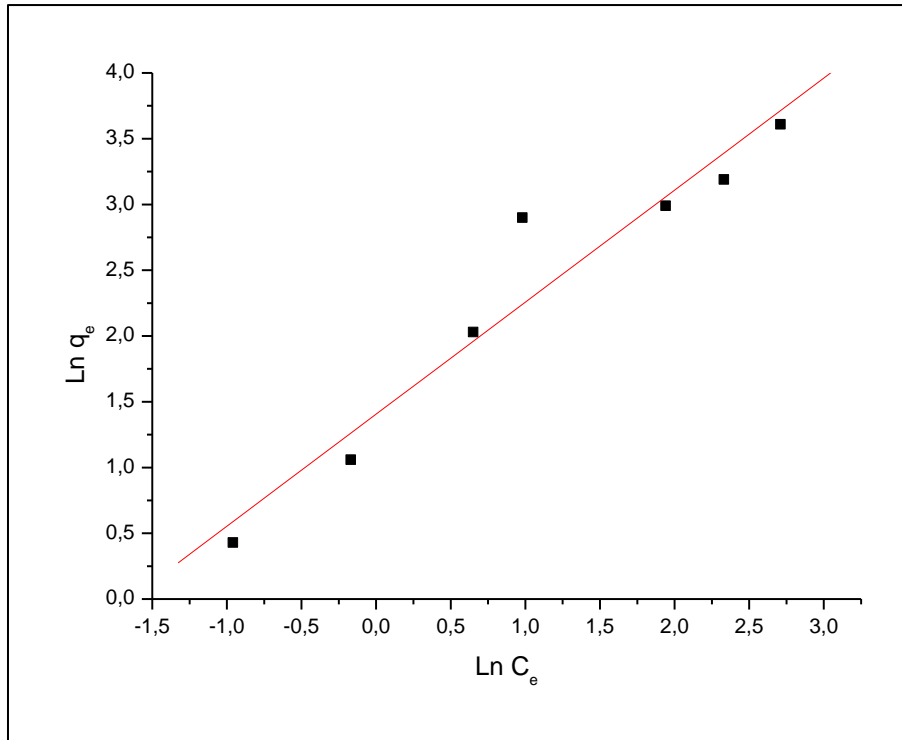
La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

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

La détermination des isothermes d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute et charbon actif par le modèle de Freundlich est présente sur les figures suivantes:



**Figure IV. 30:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute selon le modèle de Freundlich.



**Figure IV.31:** L'isotherme d'adsorption de méthyle orange sur charbon actif selon le modèle de Freundlich.

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

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

|                           | Langmuir             |             |       |       | Freundlich |       |       |
|---------------------------|----------------------|-------------|-------|-------|------------|-------|-------|
|                           | $q_{\max}$<br>(mg/g) | $R_L$       | $K_L$ | $R^2$ | $1/n_f$    | $K_F$ | $R^2$ |
| <b>Brute</b>              | 66.88                | 0.94 - 0.38 | 0.054 | 0.84  | 0.85       | 3.35  | 0.98  |
| <b>Charbon<br/>activé</b> | 70.27                | 0.94 - 0.34 | 0.063 | 0.80  | 0.85       | 4.07  | 0.96  |

Nous constatons qu'il y a des bons coefficients de corrélation  $R^2$  pour le modèle Freundlich pour le méthyle d'orange sur les coquilles de châtaigne brute et charbon actif. Ces données ont été bien ajustées par le modèle isotherme de Freundlich avec  $R^2= 0.98$  pour les coquilles de châtaigne brute et  $R^2= 0.96$  pour charbon actif. Donc, on dire que le modèle de Freundlich présente un coefficient de corrélation  $R^2$  meilleur que celui du modèle de langmuir pour les deux adsorbants; ceci indique que l'isotherme de Freundlich décrit mieux l'adsorption que celle de Langmuir.

Les résultante obtenus pour  $q_{\max}$  font apparaitre une meilleure capacité d'adsorption sur le charbon actif qui est de l'ordre de 70.27 mg /g alors qu'elle se situe 66.88 mg/g pour les coquilles de châtaigne brute.

Les valeurs des facteurs  $R_L$  ont été inférieures à 1, donc l'adsorption du méthyle d'orange sur les coquilles de châtaigne brute et charbon actif est favorable selon le modèle de Langmuir.

Les valeurs de  $1/n$  donnent une indication sur la validité de l'adsorption du système adsorbant-adsorbat, les valeurs de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indiquent que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

## *Conclusion générale*

## Conclusion générale

L'adsorption est un processus efficace pour éliminer le colorant de l'eau, le charbon actif est un matériau poreux qui offre une grande surface de contact pour adsorber le colorant.

Cette étude a été réalisée en deux étapes :

La première est la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet des coquilles de la châtaigne. Et la deuxième partie consiste à une étude de l'influence de quelques paramètres sur la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus sont montrés que :

- L'équilibre est atteint à partir de 40 min pour le charbon actif et de 90 min pour les coquilles de châtaigne brute.
- L'étude de l'optimisation de la masse des deux adsorbants, nous a permis de conclure que la dose optimale est de 200 mg pour les coquilles de châtaigne brute et pour le charbon actif.
- L'application des modèles cinétiques ont montré que le processus d'adsorption du méthyle orange sur les coquilles de châtaigne suit pseudo premier ordre et que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante.
- L'isotherme de l'adsorption du méthyle orange sur les coquilles de châtaigne brute et charbon actif est bien représentée par le modèle de Freundlich.
- Nous remarquons aussi que le facteur de séparation  $R_L$  entre 0 et 1 donc l'adsorption est favorable pour les deux adsorbants selon le modèle de Langmuir.
- La valeur de  $1/n$  pour le modèle de Freundlich comprise entre 0 et 1 indique que l'adsorption est favorable selon le modèle de Freundlich.

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

## *Références bibliographiques*

**Références bibliographiques**

- [1] Ammar Khodja. L, Ait Khelifa. L, «Elimination des colorants textiles par Adsorption sur un déchet naturel», mémoire Master, du université Brouira, 2015.
- [2] Bouazza. F, «Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et Modifiées», mémoire Magister, de l'université Tlemcen, 2012.
- [3] Benamraoui. F, « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs Synthétisés à partir des résidus de l'agriculture», Thèse Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1. 2014.
- [4] Boualla. N et Benziane. A, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates Par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) 56 – 73. 2011.
- [5] N'guessan Joachim Krou, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé Séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques», thèse doctorat, de l'université de Toulouse. 2010.
- [6] A Welham , the theory of dyeing ( and the secret of life ) . J.Soc. Dyers Colour . 116140-143. 2000.
- [7] k.Macounova, H.krysova, J.Ludvik, J. Jirkovsky , J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 156 273 - 282 . 2003.
- [8] Mansour , H , Boughzaoa , O , Dridi , d , Barillier, D, Chekir Ghedira , L . & Mosrati , R , Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Revue des sciences de l'eau, V 24(3), 209-238 , 2011
- [9] E.Tsuchida , S. Irie , J.polym.Sce , Polym. Chem. Ed , 11,789.1973.
- [10] INRS Dermatoses professionnelles aux colorants , document pour le médecin de travail. N°100 , 4 ème trimestre, 565-576 , 2004
- [11] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 629–641. 2013.
- [12] S J. ALLEN, G. MCKAY, J F.PORTER, Adsorption isotherm models for basic ... by peat in single and binary component systems, J. Colloid Interf. Sci 280, 322-333. 2004.

- [13] K. KADIRVELY, M. KAVIPRIYA, C. KARTHIKA, M. RADHIKA, N. VENNILAMANI, S.PATTABHI, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bior. Technol* 87, 129-132. 2003.
- [14] MD Z. ALAM, Biosorption of Basic Dyes Using Sewage Treatment Plant Biosolids, *Biotech* 3, 200-204. 2004.
- [15] M. DOGAN, M. ALKAN , Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite, *Chemos* 50, 517 – 528. 2003.
- [16] H C. CHU, K M. CHEN, Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Proc. Bioch* 37, 595-600. 2002.
- [17] D. GHOSH ET KG. BHATTACHARYYA, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay Sci* 20, 295-300. 2002.
- [18] Z. AKZO, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling, *Biochem. Eng. J* 7, 79-84. 2001.
- [19] Larbi Fatma, contribution a la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles . These magister . <<University d'oron es-senia >>.2008.
- [20] Fatima Zahra Saidi , " Élimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancé" . Mémoire de magister Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen , (2003).
- [21] Lamri Naidja , Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine , page 9-11, 26-27,29,31-32. 2010
- [22] J. SHORE, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties, second edition, Shirley, Society of dyers and Colourists, Angleterre, 440p. 1990.
- [23] R.Kumar , M.A. Barakat . Decolourization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel . *Chemical Engineering Journal* , 226 -377-383.2013.
- [24] S. Hazourli , M. Ziati , A. Hazourli , M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes - *Revue des Énergies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* 187-192.2007.

- [25] Barka N , L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalyque sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir , N°65 , 2008.
- [26] Hedyatullah. M, Les colorants synthétiques, 4 ème trimestre, 1 ère édition, 1976.
- [27] Errais . E., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, 2011.
- [28] Lemlikchi Wahiba . Élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procedes d'oxydation et de Co-precipitation. Thèse doctorat, université de Mouloud mameri tizi ouzou . 2012.
- [29] Benamaraoui Fouzia. Élimination des colorants cationiques par charbons actifs synthetises à partir des résidus de l'agriculture. Thèse magister , Université Farhat Abbas setif . 2014.
- [30] Gaffour Hafida. Élimination du 4-nitropholenol par des procedes d'oxydation avancé , Université Abou Bakr Belkaid Telemcen . 2011.
- [31] Shore. J, Colorant and auxiliaries , organic chemistry and application properties . 2-colorants . BTTG-Shirley , Society of dyers and colourists , Manchester , Angleterre 1990.
- [32] **Griffiths . J.** Développements in the light absorption properties of dyes -color and photochemical réaction. In: Developpements in the chemistry and technology of Organic dyes . Society of chemistry industry , Oxford, pp 1-30 .1984.
- [33] H. MANSOUR, O. BOUGHZALA, D. DRIDI, D. BARILLIER, L. CHEKIR-GHEDIRA et R. MOSRATI, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, J. Water Sci 24, (2011) 209-238.
- [34] S. SIRIANUNTAPIBOON, P. SRISORNSAK, Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge ,Biore. Technol 98, (2007) 1057-1066.
- [35] F C. WU, R L. TSENG, R S. JUANG, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, J. Hazard. Mater 81, (2001) 167-177.
- [36] D. ROBERT, S. PARRA, C. PULGARIN, A. KRZTON, JV. WEBER, Chemisorption of phenols and acids on TiO surface, Appl. Surf. Sci 167, 51-58. 2000.
- [37] J P. CHEN, S O. PEHKONEN, C C. LAU, Phorate and Terbufos Adsorption on to Four Tropical Soils, Coll. Surf. Physi. Eng. Aspe 240, 55-61. 2004.

- [38] J P. CHEN, L. WANG, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemos* 54 397-404. 2004.
- [39] C. GUILLARD, H. LACHHEB, A. HOUAS, M. KSIBI, E. ELALOUI, JM. HERRMANN, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 158, 27-36. 2003.
- [40] W J. WEBER, B M. VANVLIET, Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire 55, 80-115. 1998.
- [41] U K. TRAGNEG, M T. SUICLAN, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption, *Water. Res* 23, 267-273. 1989.
- [42] C A. COSTA, A E. RODRIGUES, Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface, Ed. Elsevier. Amsterdam, 125. 1985.
- [43] G. BEREKET, A Z. AROGUZ, M Z. OZEL, removal of Pb II, Cd II, Cu II, and Zn II from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *J. Coll. Interf. Sci* 187, 338-343. 1997.
- [44] A H. MOLLAH, C W. ROBINSON, Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated, *Water Res* 30, 2901-2906. 1996.
- [45] H. AHMAD, M. AFZAL, M. SALEEM, S M. HASSANY, development of methods for the removal of dye using metal-doped alumina catalysts, *Adsorp. Sci. Tech* 12, 139-149. 1995.
- [46] C. NAMASIVAYAM, K. THAMARAISELVI, R J. YAMUN, Removal of paraquat by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide: Adsorption rates and equilibrium studies, *Pest. Sci* 4, 7-12. 1994.
- [47] A K. BHATTACHARY, C. VENKOBACHARC, Removal of Cadmium (II) by Low Cost Adsorbents, *J. Environ. Eng* 110, 110-115. 1984.
- [48] A K. SINGH, D P. SINGH, K K. PANADAY, V N. SINGH, Wollastonite as adsorbent for removal of Fe(II) from water, *J. Chem. Technol. Biot* 42, 39-45. 1988.
- [49] G P. YANG, Y H. ZHAO, X L. LU, X C. GAO, Adsorption of methomyl on marine sediments, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 264, 179-186. 2005.
- [50] R. MATHEW, S U. KHAN, Photodegradation of Metolachlor in Water in the Presence of Soil Mineral and Organic Constituents, *J. Agric. Food Chem* 44, 3996-4000. 1996.

- [51] A. E. KINKENNON, D. B. GREEN, B. HUTCHINSON, The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of Basagran, Diquat, and Diuron, *Chemos* 31, 3663-3671. 1995.
- [52] A. FARRAN, S. RUIZ, Application of solid-phase extraction and micellar electro kinetic capillary chromatography to the study of hydrolytic and photolytic degradation of phenoxy acid and phenylurea herbicides, *J. Chromatog A1024*, 267-274. 2004.
- [53] J. M. HERRMANN, C. GUILLARD, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *C.R. Acad. Sci, série IIC* 3, 417-422. 2000
- [54] K. MACOUNOVA, J. URBAN, H. KRYSOVA, J. JIRKOVSKY, J. LUDVIK, Photo degradation of metatiron (4-amino-6-phenyl-3-methyl-1,2,4-triazyn-5(4H)-one) on TiO<sub>2</sub>, *J.Photochem. Photobiol. A:Chem* 140, 93-98. 2001.
- [55] M. HIGARASHI, W. F. JARDIM, Remediation of pesticide contaminated soil using TiO<sub>2</sub>mediated by solar light, *J. Catal. Today* 76, 201-207. 2002.
- [56] K. MACOUNOVA, H. KRYSOVA, J. LUDVIK, J. JIRKOVSKY, Kinetics of photocatalytic degradation of diuron in aqueous solutions colloidal solutions of Q-TiO<sub>2</sub> particles, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 156, 273-282. 2003.
- [57] C. GALINDO, P. JAQUES, A. KALT, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74), *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 141, 47-56. 2001.
- [58] S. PARRA, J. OLIVERO, C. PULGARIN, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension, *Appl. Catal. B: Environ* 36, 75-85. 2002.
- [59] R. ENRIQUEZ, P. PICHAT, Interactions of Humic Acid, Quinoline, and TiO<sub>2</sub> in Water in Relation to Quinoline Photocatalytic Removal, *Langmuir* 17, 6132-6137. 2001.
- [60] A. MILLS, S. MORRIS, Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem* 71, 75-83. 1993.
- [61] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, S. SRIJARANAI. Adsorption of model pollutants ontoTiO<sub>2</sub> particles in relation to photoremediation of contaminated water. *Aquatic and Surface photochemistry*, In Helz Gr, Zepprg,Crosby Dg, eds. Boca Raton, Fl: Lewis, 317-348. 1994.

- [62] H F. LIN, R. RAVIKRISHNA, K T. VALSARAJ, Reusable adsorbents for dilute solution separation.6. batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute waste water streams using titania as a photocatalyst, Sep. Purif. Technol 28,87-102.[122] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, Factors influencing efficiencies of TiO<sub>2</sub>-sensitised photodegradation. Part 1.-Substituted benzoic acids:discrepancies . 2002.
- [63] J. CUNNINGHAM, G. AL-SAYYED, Factors influencing efficiencies of TiO<sub>2</sub>-sensitised photodegradation. Part 1.-Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, J. Chem. Soc., Faraday Trans 86, (1990) 3935-3941with dark-adsorption parameters, J. Chem. Soc., Faraday Trans 86, 3935-3941. 1990.
- [64] J. CUNNINGHAM, P. SEDLAK, photocatalytic purification and treatment of water and air, Elsevier Science Pub. amsterdam, 67-81. 1993.
- [65] Y. MENG, X. HUANG, Y. WU, X. WANG, Y. QIAN, Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, Envi. Pollut 117, 307-313. 2002.
- [66] SAIDI Fatima Zahra. Élimination de bleu Méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister, univ de Tlemcen, p11. 2013.
- [67] Benaissa A. Etude de la faisabilité délimitation de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Mémoire master : Université Abou Bakr Balkaid TLEMCE , 2012.
- [68] Oubagha N . Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire Magister : Université Mouloud Mammeri . Tiziouazou .2011.
- [69] Alaounia Nadjette. " Dégradation photocatalytique de polluants organique ( Méthyle orange , pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du diocycle de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel " . Mémoire de magister, Université badji Mokhtar Annaba , 2009 .
- [70] J.A Ghautier , J. G Kiger et F. Pellerin , << les colorants naturels et de synthèse à usage pharmaceutique et alimentaire>> . Mises au point de chimie analytique, Paris , Masson , 1994.
- [71 ] M.Flett , St , C., J. Chem. Doc. p.1441. 1948.

- [72] A Blayo, Formulation des encres pour l'impression ; Pigments et colorants. 10 mars .2007. . <http://www.techniques-ingenieur.fr>.
- [73] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporte, thèse doctorat, Faculté des sciences, Agadi. 2008.
- [74] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption>
- [75] N.GHALMI et A. SIFER, " Essais d'adsorption du phénol et du cuivre sur charbon actif valorisé à base de grignon d'olives ". Mémoire d'Ingéniorat, Boumerdès. 2006.
- [76] N.Gherbi .'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine. 2008.
- [77] A. MEKARZIA. " Utilisation du charbon actif prépare à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux " . Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique. 2000.
- [78] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. 1994.
- [79] Bougdah Nabil, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de magister, l'université 20 Aout 55, Skikda .2007.
- [80] Stéphanie Marsteau {traitement des gaz dangereux capté sur les lieux de travail} institue national de recherche et de sécurité ED4263 .2005.
- [81] Siber. J. N. (Ed). Ragsdale N. N and Kuhr. R. J, Acs. Symposium series, N°336, 80\_105 .1987.
- [82] Naib. N, Etude du procédé d'adsorption du phénol su du charbon actif a base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience}, mémoire de Magister, Université M'hamed Boumerdas .2006.
- [83] Masschelein. W. J. Denis M.et Ledent R, J. Water and sewage works, 8,69\_72.1977.
- [84] H.Mehennaoui, A Z tafat, Etude d'élimination de violet de gentiane par les noyaux de datte a l'état brut et traités par une solution alcaline, thèse du Master,.Université A. M. OULD HADJ Bouira. 2018.

- [85] Slejko E. L. and Dekker M, Adsorption Technology ; A step-by-step approach to process evaluation and application .1985.
- [86] I. Zkinaly, J. Dekany, Chem. Soc, Farady Trans. 1-85. 1989.
- [87] Dubinin, M. M. Izv. A Kad. Nauk. SSSR, Ser. khir., pp. 19-61.1979.
- [88] Y. S. HO, G. Mc Kay, Chem. Eng. J. 70 115-124. 1998.
- [89] Y. S. HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 451-465. 1999.
- [90] E.ERRAIS. 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg. 2011.
- [91] Cardot C. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau procédés physico-chimiques et biologiques, cours et problèmes résolus ». Edition Ellipses.
- [92] Bouchemal F et Achour S.Essais d'adsorption de la Tyrosine sur charbon actif en poudre et en grain (laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface. Laryss Journal n° 6, 81-89. 2007.
- [93] M.A. SLASLI. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale . Thèse de doctorat, Université de NEUCHÂTEL. 2002.
- [94] Giles C.H, Mceman T.H, Nakhwa S.N et Smith D. Studies in adsorption.XI.A system of classification of solution adsorption isotherm and it suses in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface area of solids. journal of chemical society, 3972- 3993. 1960.
- [95] C. Chitour .physico-chimie des surfaces tome2.l'adsorption gaz-solide et liquide-solide p126-127.
- [96] C.CREANGĂ. 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institut de Toulouse. 2007.
- [97] S. MOREAU. " L'adsorption et l'environnement ". ENS. 2003.

- [98] A. NEFZAOUI. " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " OLIVAE IV Tunisie. (1987).
- [99] K. S. Knaebel, Adsorption Selection, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio 43016. A
- [100] Boukerroui, M. S. Ouali, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 : 583 - 590 .2000.
- [101] [www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html](http://www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html)
- [102] YAHIAOUI, Nouara. " étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou , p. 35, 37, 38, 45. 2012.
- [103] Adjili, B. Fabrication et Caractérisation ET TEST BIOLOGIQUE DE CHARBON ACTIF MEDICAL A BASE DE MATIERE VEGITALE. Mémoire master . Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila, 2019.
- [104] Cours de Tamar Kohm, water et waste water Treatment, Adsorption, solide. 16-23
- [105] A. E. Ofomaja. Sorptive removal of methylene blue from aqueous solution using palm kernel fibre : effect of fibre dose. Biochem. Eng. J. 40 8-18.2008.
- [106] S. Bouranene, M. E. H. Samar, A. Abbaci, Extraction of cobalt and lead from waste water using a liquid surfactant membrane emulsion, Acta Chim. Slov. 50 663–675.2003
- [107] [wikipedia.org/wiki/Charbon](http://wikipedia.org/wiki/Charbon).
- [108] [bu.umc.edu.dz/thèses/ch.-ind/GHE5243.pdf](http://bu.umc.edu.dz/thèses/ch.-ind/GHE5243.pdf)
- [109] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. 2007.
- [110] [http://en.wikipedia.org/wiki/activated\\_carbon](http://en.wikipedia.org/wiki/activated_carbon).
- [111] S. Degrémont, Mémento technique de l'eau, Edition du cinquantenaire. 2 .1989.

[112] These .Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes.2013.

[113] <http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>.

[114] thèse Mme DJIDEL TADJIA ETUDE DE LA PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF A PARTIR DES GRAIN D'OLIVES ET APPLICATION SUR DES REJETS INDUSTRIELS .pages 6- 7

[115] [www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html](http://www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html)

[116] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. 2002.

[117] . Elena, F. Ibanez, Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences. 9-12.2002.

[118] S. S. Ashour, Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits, Journal of Saudi Chemical Society.14 47-53. 2010.

[119] A. H. El-Sheikh, A. Newman, H. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques, Journal. Anal. Appl. Pyrolysis. 71 151-164. 2004.

[120] H. demiral, I. Demiral, B. K. lu, Fatma TûmseK, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, chemical engineering research and design. 89 (2011) 206-213. 2011.

[121] M. Soleimani, T. Kaghazchi, Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones- An agricultural waste, Bioresource Technology. 99 5374-5383.2008.

[122] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. Abdel-Gawad, G. A. A. Singer, Textural properties of activated carbon from apricot stones, Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects. 252 143-151.2005.

- [123] B. S. Girgis, A. A. Attia, N. A. Fathy, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> under flowing gases, *colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 299 79-87.2007.
- [124] A. Reffasa, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehnocineb, M. Duboisc, N. Batissec, L. Duclauxa, Carbon prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation : Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*. (2009).
- [125] M. Momeilovic, M. Purenovié, A. Bojié, A. Zarubica, M. Randelovié, Removal of lead (II) ions from aqueous solution by adsorption onto pine cone activated carbon, *desalination*. 276 53-59. 2011.
- [126] S. Z. Mohammadi, M. Ali. Karimi, Daryoush Afzali, Fatemeh Mansouri, Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation, *Desalination*. 262 86-93.2010.
- [127] F. Lecheb, Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin, Thèse de Magister de l'Université de M'hamed Bougara-Boumerdes, Laboratoire de Recherche Technologie Alimentaire LRTA. 2009-2010.
- [128] O. Gerçel, H. F. Gerçel, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*, *Chemical Engineering Journal*. 132 289-297. 2007.
- [129] A. A. M. Daifullah, B. S. Girgis, H. M. H. Gad, A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235 1-10. 2004.
- [130] A. A. El-Hedawy, Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass, *Applied Surface Science*. 252 287-295. 2005.

[131] J. M. Ramos, R. Arana, R. R. Mazzoco, Adsorption studies of methylene blue and phenol onto black stone cherries prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*. 180 656-661. 2010.

[132] A. Gurses, C. Dogar, S. Karaca, M. Ac. ikyildiz, R. Bayrak, production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. Seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials B*. 131 254-259. 2006.