

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :
M^{me} Radja Amina
M^{elle} Dani kheira

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

**Elimination d'un colorant « Indigo Carmine »
par adsorption sur charbon actif**

Soutenu le 10/09/2020 devant le jury composé de :

Présidente	ZAOUI Fatiha	MCA	Université de Saida
Examinatrice	OULD KADDA Zahra	MCB	Université de Saida
Rapporteur	MEDJAHED Baghdad	MCA	Université de Saida

Année universitaire 2019/2020

DÈDICACE

A

Nos parents

Pour les sacrifices déployés à nos égards ;

*Pour leur Patience Leur amour et leur confiance
en nous ;*

*Ils ont tout fait pour notre bonheur et notre
réussite.*

*Qu'ils trouvent dans ce modeste travail, le
témoignage de
Notre Profonde affection et de notre attachement
Indéfectible. Nulle dédicace ne puisse exprimer
ce que nous leur devons ;*

*Que dieu leur réserve la bonne santé et une
longue vie.*

A

*Toute personne qui nous aider à réaliser ce
travail*

Radja, Dani

Remerciements

Au terme de ce travail, nous exprimons nos vifs remerciements :

A notre encadreur, Monsieur B.MEDJAHED , Maitre de conférences à l'Université de Saida, pour sa compréhension et ses conseils durant toute la période de préparation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à M^{me} Fatifa Zaoui maitre de conférences à l'université de Saida, pour l'Honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider ce jury

Nous tenons aussi à remercier sincèrement M^{elle} Zahra Ould Kadda Maître de conférences à l'université de Saida pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de participer à ce jury

Nous aimerons aussi remercier nos enseignants qui ont contribué à notre formation, ainsi que nos amis de la promotion, pour leur soutien et leurs encouragements, ainsi que toute personne qui nous a aidés de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Radja, Dani

Sommaire

Introduction Générale	1
<i>Chapitre I : Aperçu théorique sur les colorants</i>	
I.1 Généralités	3
I.2 Définition	3
I.3 Classification des colorants	4
I.3.1 Classification chimique	4
I.3.2 Classification tinctoriale	7
I.4 Aperçu sur le colorant Indigo Carmine	9
I.5 Toxicité des colorants	9
I.6 Utilisations des colorants	10
I.7 Procédés de traitements de colorants	10
Références	12
<i>Chapitre II : Etude bibliographique sur le charbon actif</i>	
II.1 Historique	15
II.2 Définition	15
II.3 Différents types de charbon actif	16
II.4 Caractéristiques d'un solide poreux	16
II.5 Préparation du charbon actif	18
II.5.1 Activation physique	18
II.5.2 Activation chimique	18
II.6 Propriétés du charbon actif	19
II.6.1 Propriétés physiques	19
II.6.2 Propriétés chimiques	23
II.7 Les fonctions de surfaces du charbon actif	23
II.8 Domaines d'utilisation du charbon actif	25
Références	26
<i>Chapitre III : Notions théoriques sur l'adsorption</i>	
III.1 Généralités	29
III.2 Mécanisme d'adsorption	29
III.3 Paramètres d'adsorption	30
III.4 Types d'adsorption	30
III.4.1 Adsorption physique	30
III.4.2 Adsorption chimique	31
III.5 Isothermes d'adsorption	31
III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	33
III.7 Les modèles cinétiques d'adsorption	35
III.8 Domaines d'application d'adsorption	36
Références	13

<i>Partie Expérimentale</i>	
I.1 Appareils et instruments utilisés	40
I.2 Procédure de dosage	40
I.3 Détermination de la longueur d'onde maximale	41
I.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage	41
I.5 Etude expérimentale de l'adsorption de L'indigo Carmine sur le charbon actif	41
I.5.1 Protocole expérimentale et évaluation de l'efficacité d'adsorption	41
I.5.2 Etude cinétique	42
I.5.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	42
I.5.4 Etude de l'effet du rapport m/v (quantité du charbon actif / volume de la phase aqueuse)	42
Partie résultats et discussion	
I.1 Courbe d'étalonnage	44
I.2 Effet du temps d'agitation	44
I.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	45
I.4 Effet de la concentration initiale du colorant	47
I.5 Isothermes d'adsorption	48
I.6 Effet de la masse du charbon actif	50
Conclusion générale	53

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

DL : Dose létale d'un colorant

IC : Indigo Carmine

I : intensité de faisceau émergeant de la solution

I_0 : intensité de faisceau incident

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption

l : longueur de parcours optique

m : masse de l'adsorbant

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse

R : Rendement d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation

R^2_a : Coefficient de détermination ajusté

V : volume de la solution

V_a : Vitesse d'agitation

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Principaux groupements chromophores et auxochromes	4
2	Classification des colorants	8
3	Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine	9
4	Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants	17
5	Répartition des pores d'un charbon actif	22
6	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	31
7	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	45
8	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	46
9	Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant	47
10	Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales	48
11	Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC	49
12	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du charbon actif	50

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Exemple de colorant anthraquinonique	5
2	Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane	5
3	Structure de l'indigo	6
4	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	6
5	Structure de la molécule anthraquinone	6
6	Colorant direct	8
7	Colorant .mordant	8
8	Structure chimique de l'indigo carmine	9
9	Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	15
10	Structure des pores du charbon actif	16
11	Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux	17
12	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	19
13	Représentation de la structure "graphitique" d'un charbon actif	20
14	Structure chimique du charbon actif	21
15	Groupements oxygénés à caractère basique	24
16	Configuration spatiale des différentes interfaces	29
17	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	33
18	Modèle d'adsorption de multicouches	35
19	Courbe d'étalonnage	44
20	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	45
21	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant	46
22	Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant IC sur charbon actif	47
23	Effet de la concentration initiale du colorant	48
24	Ajustement de la loi de Langmuir	49
25	Ajustement à la loi de Freundlich	50
26	Effet de la masse d'adsorbant	51

Introduction générale

Les rejets de l'industrie constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et la santé humaine. Parmi les polluants, on peut citer les différents colorants utilisés souvent en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement.

En effet, même à des doses très faibles, les colorants industriels sont dangereux en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur bioaccumulation. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel, pour cela diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Les techniques de séparation et de purification doivent être optimisées afin d'être les plus rentables possible. Une meilleure connaissance des phénomènes physico-chimiques est donc souhaitable, quelle que soit la technique utilisée.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but d'une contribution à l'étude de l'élimination d'un colorant « Indigo carmine » par adsorption sur charbon active.

Ce travail est divisé en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur les colorants, le charbon actif et l'adsorption.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que la méthode de dosage utilisées.

La troisième partie de ce travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations.

L'étude est finalisée par une conclusion générale dans le but de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

Chapitre I
Aperçu théorique sur les
colorants

I.1 Généralités

Depuis des siècles, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les plusieurs domaines de notre vie quotidienne comme la peinture, la teinture du papier et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. 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 [1,2].

En 1856 William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique.

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau dans le processus de fabrication. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques même à des faibles concentrations.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

I.2 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements, nommés autochromes, qui permettent sa fixation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 3 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante[3].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes,

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette Propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est Particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [3].

I.3 Classification des colorants :

Le principe de classification dans le domaine les industries textiles est basé sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.3.1 Classification Chimique des Colorants :

Cette classification est basée sur la nature du groupe chromophore [4].

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 [5,6]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, 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 [6]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation.

b- 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.

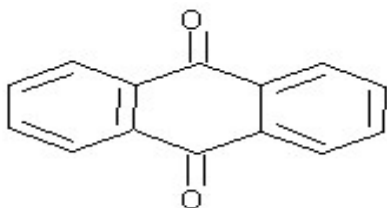


Figure 1: Exemple de colorant anthraquinonique

c- Les Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés 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 triphénylméthanés 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 triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières 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.

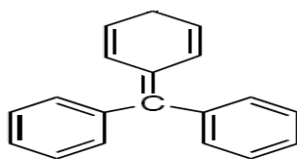


Figure 2: Structure moléculaire d'un Colorant triphénylméthane

d- Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [6].

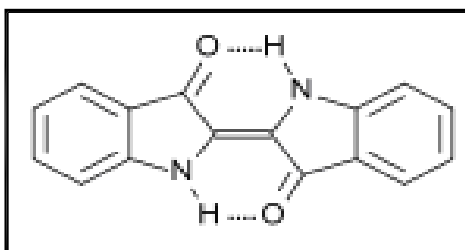


Figure 3: Structure de l'indigo

e- Les colorant xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [5,6]

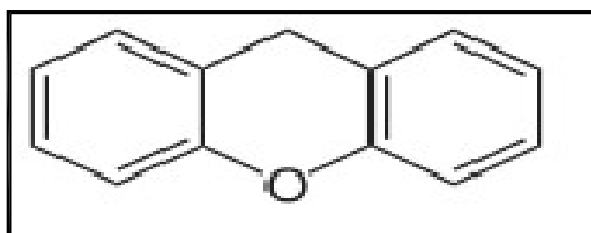


Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

f- 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 (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [7].

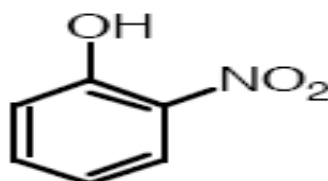


Figure 5 : Exemple d'un colorant nitré.

g- Les colorants de cuve:

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [8].

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. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

a. Les colorants acides ou anioniques:

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [8,9].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

b. Les colorants basiques ou cationiques:

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 disparaitre 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 résistantes [9].

c - Les colorants directs:

Les colorants directs contiennent des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [9].

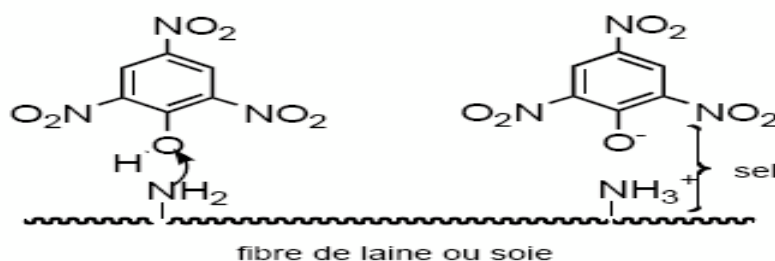


Figure 6: Colorant direct.

d. 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. La figure 11 donne un exemple de colorant mordant [10].

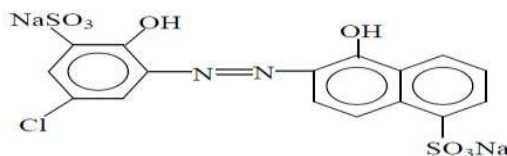


Figure 7 : Colorant .mordant .

Tableau 2: Classification standard des colorants [11].

<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - colorants acides - colorants directs - colorants à mordants 	<p>Colorants acquérant une réaction chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants de cuve - colorants au soufre - colorants azoïque
<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</p> <ul style="list-style-type: none"> -colorants basiques 	<p>Classe spéciale des colorants</p> <ul style="list-style-type: none"> - colorants disperses - colorants soluble - pigments - colorants naturels

I.4 Aperçu sur le colorant Indigo Carmine

L'indigo carmine est un colorant bleu naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes, c'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés, C'est aussi un indicateur du redox. Il permet de mieux détailler les anomalies du relief muqueux (ulcération, fissure, irrégularité de surface) et de marquer ainsi les marges d'une tumeur lorsque les limites en sont imprécises. Il est utilisé comme une teinture dans la formation de capsules, obstétrique et aidez pour détecter des fuites fluides amniotiques.

Dans le cas d'inhalation, il affecte l'appareil respiratoire comme il peut causer une irritation de la peau et des yeux [12].

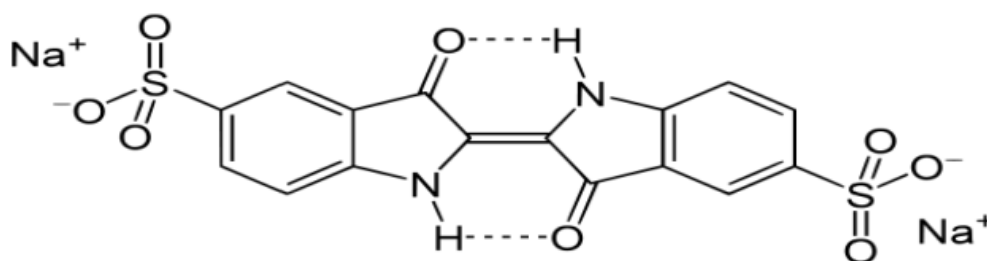


Figure 8 : Structure chimique de l'indigo carmine

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine

Nom de colorant	Indigo carmine
Formule brute	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
Appellation chimique	5,5'-indigosulfonate de di sodium
Masse molaire	466,35 g/mol
Solubilité	10 g/l dans l'eau à 25°C ; très soluble dans l'éthanol
Longueur d'onde maximale, λ max	610 nm

I.5 Toxicité des colorants

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [13, 14], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermatites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [13].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [14]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [15]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [16].

I.6 Utilisations des colorants

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

- ✓ Pigments (industrie des matières plastiques).
- ✓ Encre, papier (imprimerie).
- ✓ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- ✓ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- ✓ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- ✓ Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- ✓ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

I.7 Procédés de traitement des colorants :

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique caractérisée par l'ajout de réactifs chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferriques,...) et l'autre biologique réalisée à l'aide des boues activées sous une aération suffisante [17,18].

La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation-floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité des colorants dans l'eau en plus de la mauvaise décantation des flocons formées [19].

Les procédés de traitement biologique sont peu efficaces dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de la faible biodégradabilité des colorants. Cela est dû à la présence de grandes molécules organiques très stables vis-à-vis des micro-organismes.

Les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés à l'heure actuelle pour le traitement de l'eau avant rejet dans le milieu naturel.

L'adsorption sur charbon actif est efficace pour les colorants acides [20,21], mais moins bons pour les autres (colorants dispersifs). Par ailleurs, ce procédé exige un surdosage de charbon actif, produit cher et non régénérable à cause de la perte de la qualité adsorbant. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés. Ils incluent la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier [22,23].

Références:

- [1] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
- [2] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [3] Guivarch E. Z., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [4] Capon M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, Appl. Catal. B : Environ., 2000, 25, 83.
- [5] Gupta V.K., Mittal A., Krishnan L., Gajbe V, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. Sep. Purif. Technol. 40, 87–96 (2004).
- [6] Mittal A., Kurup Krishnan L., Gupta V.K., Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 117, 171–178 (2005).
- [7] Marjorie. C. Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris (1977).
- [8] « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants Thèse de Doctorat », Université MUSTAPHA STAMBOULI DE Mascara 2017
- [9].W. Lemikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat », université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [10] Degremont E.G. Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique
- [11] Inrs, « Dermatoses professionnelles aux colorants », document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre, 2004.
- [12] www.Wikipédia.com
- [13] H.Desoille, J.Scherrer, R.Truhauter, « Précis de médecine du travail », 5ème Edition Masson, 1987.
- [14] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004.

- [15] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, « Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode », *Bioresour. Technol.*, 99,29382946,2008.
- [16] S. Chatterjee, B P .Chatterjee, A K. Guha, « Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics », *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, 2007.
- [17] Momento technique de l'eau. (1989). Neuvième édition. Tome 1. Degrémont.
- [18] Edelin F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Edition Cebedoc, Liège.
- [19] El Kebir L., Ouali M.S et El Maleh S. (1998). Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 214, 54-60.
- [20] Suoabi S. (1996). Traitement des rejets de l'industrie textile par charbon actif. *Techniques sciences méthodes*, 3,181-185.
- [21] Houas A., Bakir I., ksibi M et Elaloui E. (1999). Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, *journal chimie, physique*, 96, 479-486.
- [22] Pannuzo S et Rovel J.M. Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 235, 123-128. (2000)
- [23] Bepia A., Mendoza-roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A and Alcaina-Miranda M.I.(2003). Comparaison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its in the industry. *Desalination*, 157,81-86.

Chapitre II
Etude bibliographique sur le
charbon actif

II.1 Historique:

L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit a commencé au début du XX^{ème} siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant.

Aujourd'hui, la production mondiale annuelle en charbons actifs atteint 420 000 tonnes. Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolites, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite [1].

II.2. Définition:

Le charbon actif, aussi nommé charbon activé ou carbone activé est un matériau constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse.

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière et qui, de ce fait, possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température.

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

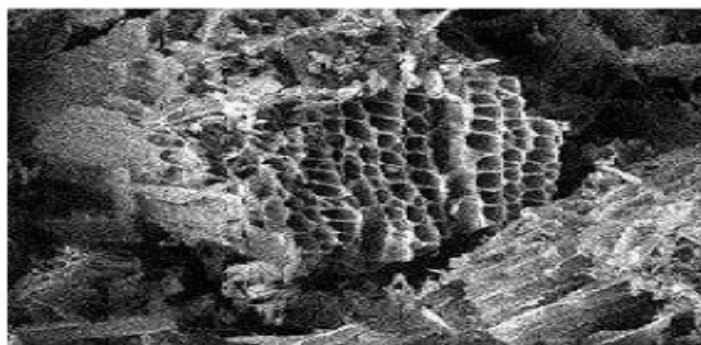


Figure9 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [2]

II.3 Différents types de charbon actif:

II.3.1. Charbon actif en grain (CAG):

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 millimètre, 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.

II.3.2. Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [3].

II.4. Caractéristiques d'un solide poreux:

a- Volume poreux et taille des pores :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de solide, habituellement exprimé en ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

Selon la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes, (figure 10) [2] :

Les micropores : diamètre inférieur à 2 nanomètres.

Les mésopores : diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres.'

Les macropores : diamètre excède 50 nanomètres.

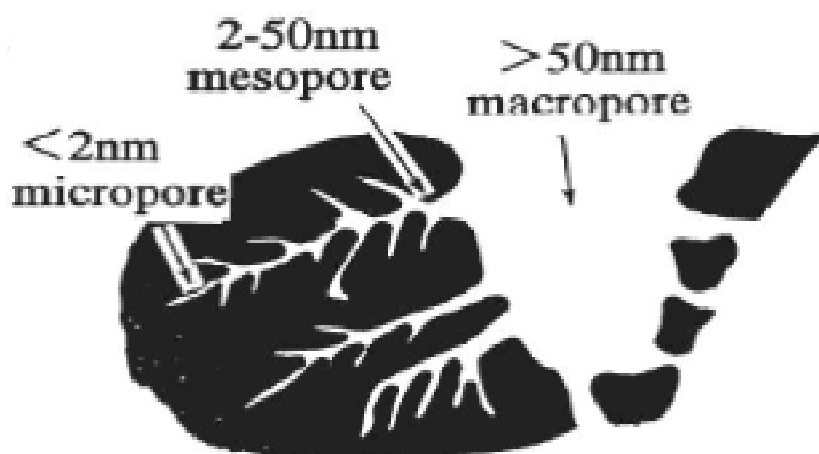


Figure 10 : Structure des pores du charbon actif [4].

b- Surface spécifique :

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. [5]. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tableau 4 : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants [4]

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Alumine activée	200-400
Tamis moléculaires carbonés	300-600
Adsorbants à base de polymère	100-700
Zéolites	500-800
Gel de silice	600-800
Charbons actifs	400-2000

Il est nécessaire de distinguer la surface interne de la surface externe d'un adsorbant. La première est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. La deuxième est la surface non microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques [5].

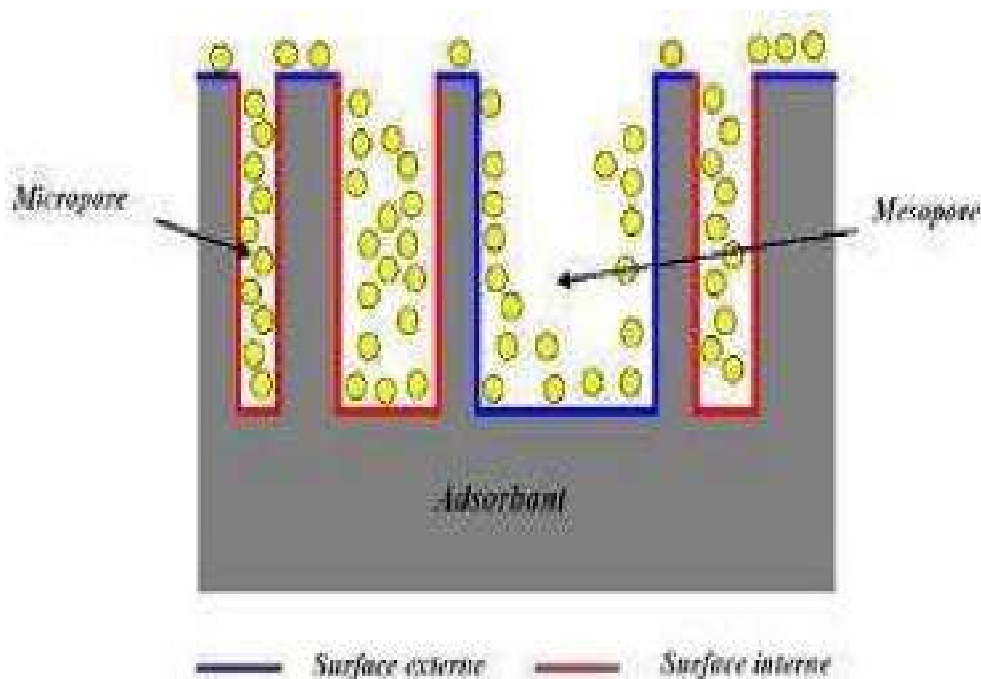


Figure 11 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux

c- Densité apparente

Elle indique la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. Une valeur élevée de densité apparente indique une meilleure qualité de charbon actif. Elle est exprimée en kg. m^{-3} .

d-Granulométrie : Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [2].

II.5 Préparation du charbon actif:

En général, le charbon est un matériau carboné poreux, il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'antracite, les schistes bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le grignon et les noyaux d'olives, la pulpe de pomme, les pépins d'oranges, les noyaux de dattes, les grains de café, les noyaux d'abricots, les polymères et les déchets carbonés[4].

Les charbons actifs sont produits à partir de deux méthodes d'élaboration différentes :

II.5.1 Activation physique : Elle se déroule en deux étapes :

A.1 La carbonisation de la matière première : elle permet l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première pour donner un matériau carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelée carbonisât.

Cette étape du procédé est réalisée dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à $1\ 000^{\circ}\text{C}$ (comprises entre 600°C et 900°C en fonction de la matière première). Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique comprise entre $10\ \text{m}^2.\ \text{g}^{-1}$ et $100\ \text{m}^2.\ \text{g}^{-1}$), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.

A.2 Oxydation du carbonisat : Elle s'effectue à haute température (entre 700°C et $1\ 000^{\circ}\text{C}$) par un gaz oxydant pendant un temps donné en fonction de la porosité désirée. Les gaz les plus utilisés sont la vapeur d'eau (H_2O) et le dioxyde de carbone (CO_2).

II.5.2 Activation chimique:

L'activation chimique est généralement réalisée en plusieurs étapes mais elle ne comporte qu'un seul traitement thermique. Dans un premier temps, il s'agit de mettre en contact l'agent activant et la matière première, les agents oxydants les plus utilisés sont l'acide phosphorique (H_3PO_4), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl_2). Les mélanges solides obtenus subissent un traitement thermique, sous un flux de gaz inerte (généralement l'azote) à des températures comprises entre 500°C et $900\ ^{\circ}\text{C}$. Les conditions du traitement thermique

dépendent du précurseur et de l'agent activant utilisé. Le CA est ensuite lavé (par exemple à l'acide nitrique HNO_3) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre [6].

II.6 Propriétés de charbon actif :

II.6.1 Propriétés physiques :

a- Structure du charbon actif :

La structure et la nature chimique d'un charbon activé évoluent tout au long des processus de sa carbonisation et de son activation. Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400 °C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous forme de cycles aromatiques condensés. La montée en température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En poursuivant le chauffage, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une pression sur les parois des différents pores et par conséquent une diminution de leur volume. Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène ou carbines. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure 12).

Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant [7]. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.

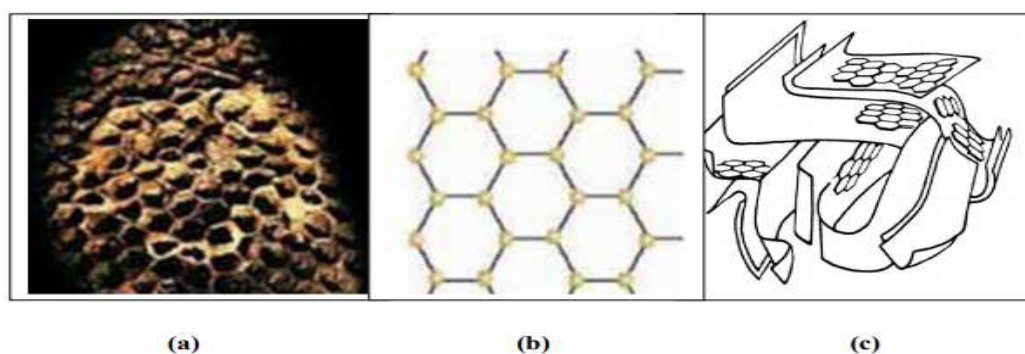


Figure 12 : (a) et (b) une feuille de graphène, (c) représentation schématique des microstructures du charbon actif [8].

La structure du charbon actif est donc assez voisine de celle du graphite (figure 13). Le cristal de graphite est formé de couches planes d'atomes de carbone ordonnés en hexagones réguliers, comparables aux cycles aromatiques [9, 10].

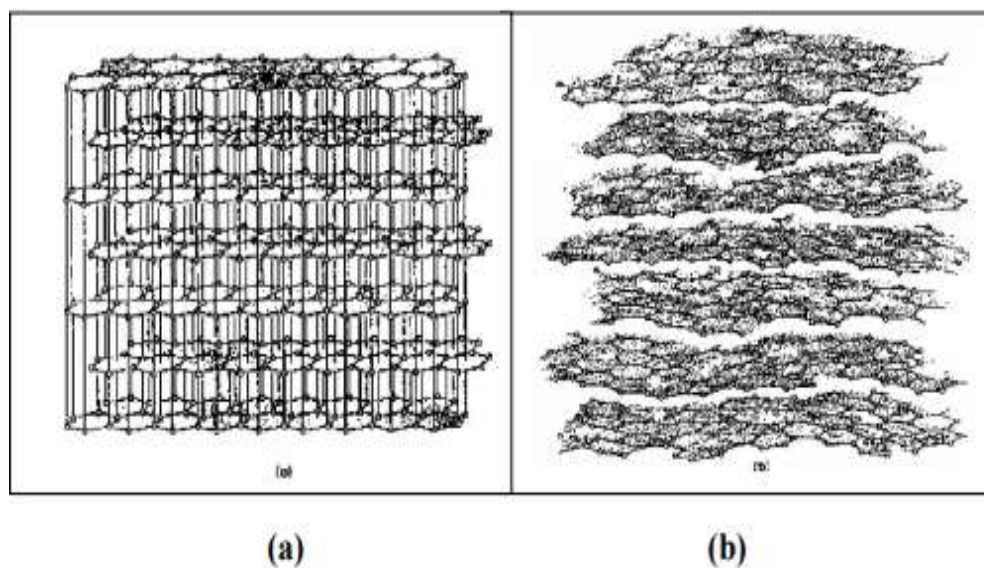


Figure13 : Représentation schématique de la structure cristalline du graphite (a) et de la structure "graphitique" d'un charbon actif (b)

En revanche l'ordre dans lequel les feuillets sont arrangés est moins parfait que dans le cas du graphite. Cette structure finale, est appelée « noir de carbone ».

La structure d'un charbon activé comprend des feuillets poly aromatiques, appelés plans basaux croisés, qui contiennent différents groupes fonctionnels. Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre [11].

La structure du graphite est constituée de couches d'atomes de carbone arrangés en anneaux hexagonaux qui sont empilés successivement en plan ABAB... où le déplacement latéral entre le plan A et B est 2.46 Å. Les liaisons C-C mesurent 1.42 Å et la distance inter-plan 3.34 Å (figure 14)). La densité théorique du graphite est de 2.25 g/cm³. Chaque atome de carbone est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison σ coplanaire (hybridation sp^2) [11].

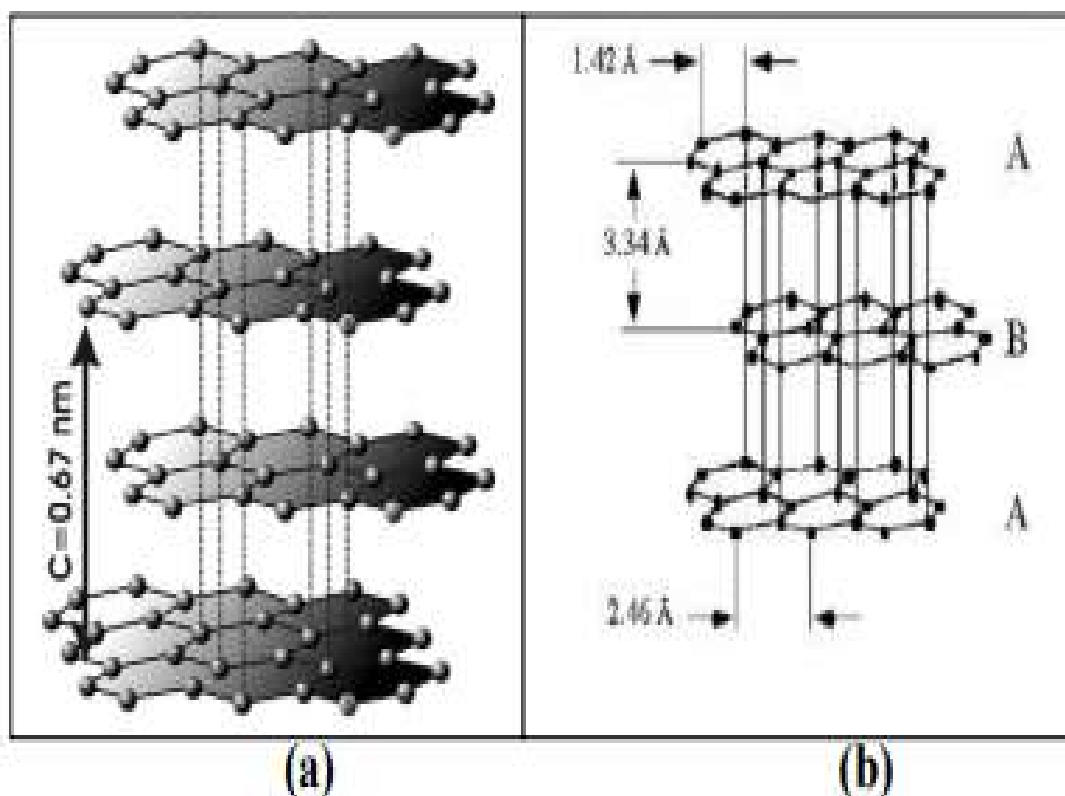


Figure 14 : Structure chimique du charbon actif (a), du graphite (b)

L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique [9], mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin [10]. D'ailleurs ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [12].

b- Texture du charbon actif :

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption. Dans un charbon activé on peut trouver des pores de différentes tailles en même temps. La classification des pores proposée par Dubinin (1979) et adoptée actuellement par l'IUPAC est fondée sur leurs tailles [13]. La porosité est classifiée de la manière suivante : trois catégories de pores ont été définies : micropores, mésopores (ou pores de transition) et macropores.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement la capacité d'adsorption d'un charbon actif, ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (ultra micropores, pour des rayons inférieurs à 0,7 nm et pour supermicropores compris entre 0,7 et 2 nm) correspond à la taille de molécules simples et du volume microporeux offerts à l'adsorption [14].

Les méso pores possèdent un rayon compris entre 20 et 500 Å, un volume mésoporeux de l'ordre de 0,02 à 0,10 mL/g et une aire massique qui représente environ 5 % de l'aire massique totale du charbon (soit 25 à 75 m² /g) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. Selon la classification de Dubinin (1955), les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Le rayon moyen des macropores est supérieur à 500 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å, leur volume varie de 0,2 à 0,8 mL/g et leur faible aire massique (0,5 à 2 m² /g) montre qu'ils influencent faiblement sur la capacité d'adsorption.

Ce sont les propriétés texturales qui confèrent au charbon actif les capacités d'adsorption de multiples espèces chimiques [15]. Généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

Tableau 5 : Répartition des pores d'un charbon actif [14].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux(cm ³ /g)	Surface spécifique(m ² /g)
Micropores	<2	0,2-0,6	400-900
Mésopores	2-50	0,02-0,1	20-70
Macropores	>50	0,2-0,8	0,5-2

II.6.2 Propriétés chimiques :

a- Composition globale du charbon actif :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) Chapitre I Etude bibliographique 20 sont importants dans les procédés d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat. Par ailleurs cette matière minérale peut avoir un effet catalytique sur la réaction de gazéification intervenant au cours de l'activation et être aussi à l'origine des propriétés catalytiques du charbon actif en oxydation de polluants. L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon actif. Ces groupes fonctionnels déterminent les propriétés chimiques de surface du CA et donc son affinité avec le solvant et les molécules en solution.

b- Propriétés superficielles du charbon actif :

Comme il a été suggéré précédemment, les irrégularités et l'existence d'hétéroatomes (oxygène, hydrogène, métaux...) dans la structure cristalline du charbon actif permettent la formation de groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant (nature dépend essentiellement du matériau initial) et des procédés d'activation [10, 16]. Ces groupements fonctionnels confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques.

II.7. Les fonctions de surfaces du charbon actif :

A la surface des charbons activés on trouve principalement des sites oxygénés et éventuellement des sites aminés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [8]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique. Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques [10].

Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge électrique qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution.. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés [18].

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [12].

II.7.1 Caractère acide d'un charbon actif :

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyles (Ph-C=O). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [8]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [7].

II.7.2 Caractère basique d'un charbon actif :

Pour certains charbons actifs, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène) (figure 1.7). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [19]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [20].

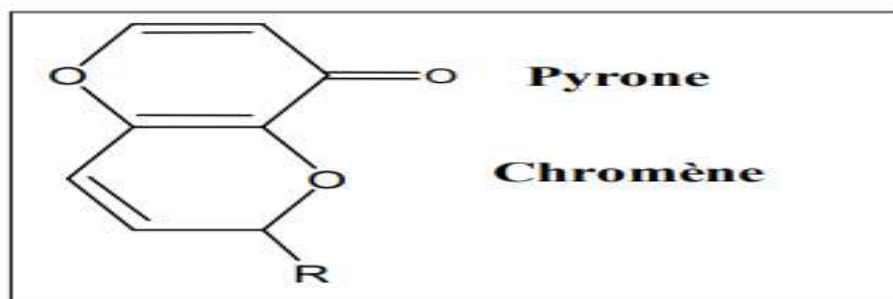


Figure15 : Groupements oxygénés à caractère basique [21].

II.8. Domaines d'utilisations du charbon actif:

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

Médecine

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

Agroalimentaire

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

Industrie chimique

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

Références :

- [1] *A.K. Mellah*, 2012, Adsorption de produits pharmaceutiques sur le charbon actif en poudre en vue de leur élimination, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [2] *A. Tahar, J.M. Choubert, P. Molle, M. Coquery*, 2010, Matériaux adsorbants pour La rétention et le traitement de substances pharmaceutiques phytosanitaires, Office national de l'eau et des milieux aquatiques, Cemagref.
- [3] *N. Yahiaoui*, 2012, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université de Tizi Ouzou.
- [4] *F.Z. Batana*, 2011, Etude de la mobilité du cadmium à travers un sol, Mémoire de Magister, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [5] *L. Ming Sun, F. Meunier*, 2003, Adsorption, aspect théorique, Edition technique de l'ingénieur, J 2730.
- [6] *L. Meljac*, 2004, Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène, Thèse de Doctorat, Université de Jean Monnet, St-Etienne.
- [7] *S. Marsteau*, 2005, Adsorption, traitements des gaz dangereux captés sur les lieux de travail, Edition 4263, Département Ingénierie des Procédés, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).
- [8] *J. Omlin, L. Chesaux*, 2010, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [9] *A. Elabed*, 2007, Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique, Thèse Doctorat, Université Mohammed V, Maroc.
- [10] *M .A. SLASLI*, 2002, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.
- [11] *T. Ferrera de Oliveira*, 2011, Etude d'un procédé de dépollution base sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans.
- [12] www.asseau.com/fr103_9.html
- [13] Dans une goutte d'eau, eaux usées, Centre de traitement, 2010, Edition Environnement, Nouvelle Ecosse.

- [14] *A. T. Bayraktarn*, Introduction aux traitements des eaux usées, Edition traitement des eaux usée
- [15] *J. Saint-André*, environnement, la station d'épuration, Ecole Henri Morange.
- [16] Présentation sur le traitement pour eau potable, 2005, Ecoles des Ponts, Paris Tech (ENPC).
- [17] *H. Aussel, C. Le Bâcle, G. Dornier*, Le point des connaissances, le traitement des eaux usées, 2004, Edition 5026, Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS).
- [18] *S. Donna, N. Rebecca, J. Emma, G. Shay*, 2004, United States Geological Survey: Environmental Factors and Chemical and Microbiological Water- Quality, Fondation de l'Eau Potable Sûre.
- [19] Systèmes de filtration pour le traitement de l'eau, Edition Dubuisson Filtration.
- [20] *R. Beauchet*, 2008, Oxydation catalytique de divers composés organiques volatils (COV) à l'aide des catalyseurs zéolithiques, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.
- [21] *D. Bourgois*, 2007, Elimination des vapeurs de polluants organiques par absorption dans des solvants visqueux et non volatils, Thèse de Doctorat, Faculté Polytechnique de Mons.
- [22] *N. Mhiri*, 2009, Etude d'un procédé propre couplant l'absorption gaz / liquide microstructurée avec la distillation pour le traitement d'air chargé par un composé organique volatil, thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Chapitre III

Notions théoriques sur

l'adsorption

III.1 Généralités

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [1]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [2].

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [3].

La nature de la surface adsorbante joue un rôle essentiel dans ce phénomène [4].

III.2.Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [5,6].

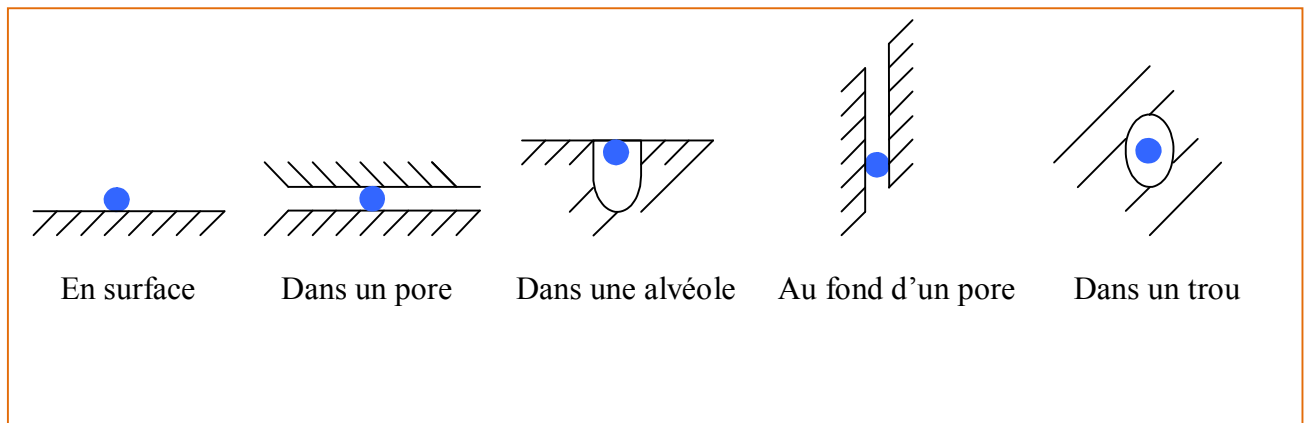


Figure 16 : Configuration spatiale des différentes interfaces.

III.3 Paramètres d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbât (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [7].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Température:** l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [8].
- **Concentration :** l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- **Affinité chimique :** pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [9,10].
- **Dimensions des pores :** Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. [11].
- **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [12].
- **Nature de l'adsorbât:** moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- **pH :** ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption. [13].

III.4 Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [14].

III.4.1 Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la

phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van DerWaals.

Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 kcal/mol. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules [15]. La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant:

III.4.2 Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [16]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [17].

Tableau 6 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [18].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Élevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

III.5 Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre

adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [19].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [20].

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 13 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption. [21]

III.5.1 Isotherme d'adsorption de type L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible [22].

III.5.2 Isotherme d'adsorption de type S

Pour l'isotherme de type S, la courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les

argiles à titre d'exemple, mais dès qu'une surface d'adsorbant est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [23].

III.5.3 Isotherme d'adsorption de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [24].

III.5.4 Isotherme d'adsorption de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « K_d ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [24]

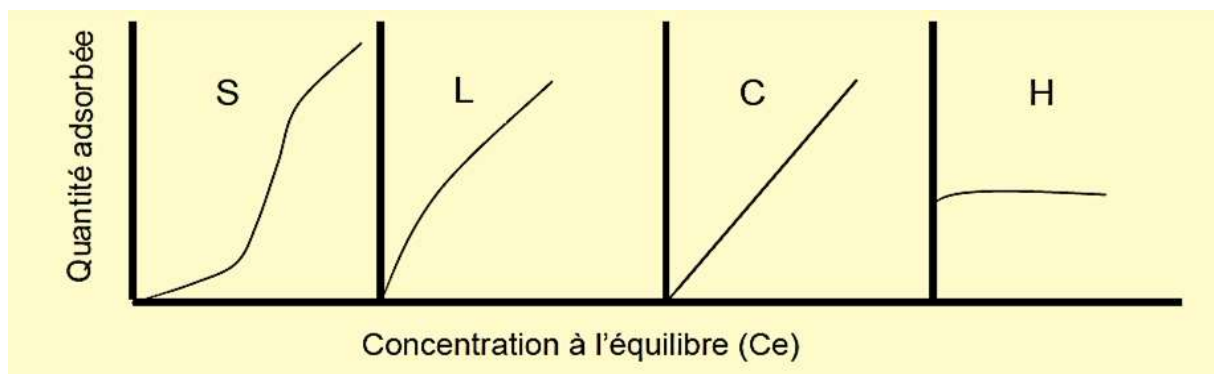


Figure 17: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [25].

III.6 Modélisations des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous [26].

III.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [27,28].

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

III.6.2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [29].

Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle représente sous la forme:

$$q = K \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

C: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbant et la surface.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (3)$$

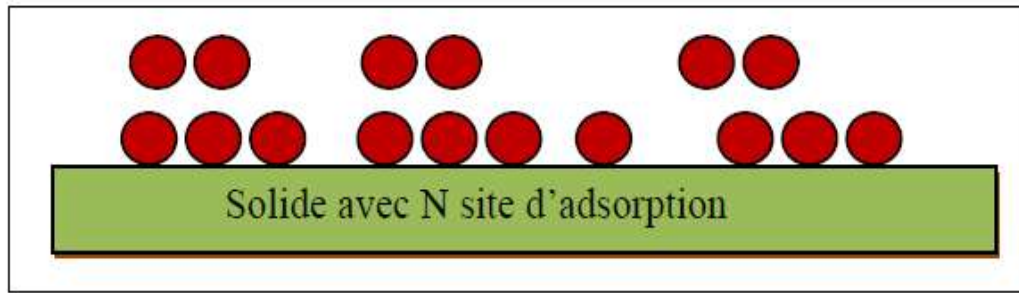


Figure 18: Modèle d'adsorption de multicouches [22].

III.6.3 Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration (C_s) de saturation [23,24]. L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{c}{c_0} \right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0} \right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{c}{c_0} \right]} \quad (4)$$

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

C_0 : Concentration initiale (mg/l).

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

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

K_B : Constante de BET.

III.7. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants:

III.7.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [34] :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

III.7.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [35]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h (mg. g⁻¹.min⁻¹)

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

Avec,

q_e: quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t: quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k₁: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂: constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t: temps de contact (min).

III.8 Domaines d'applications d'adsorption

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

- ❖ Séchage.
- ❖ Traitement des huiles.
- ❖ Traitement des gaz.
- ❖ Industrie textile.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux [36]

Références

- [1] L.NAIDJA, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23, (2010).
- [2] I. BOUNOUR, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p 3, (2009)
- [3] Desjardins., 1990 ; El Azzouzi., 1999 ; Arias *et coll.* 2002.
- [4] S.Colombani-Bosinco, "Elimination du chrome hexavalent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [5] K. FURU SAWA. K and Anzaic *colloid and surfaces* vol 63, p 111, 1992.
- [6] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.
- [7] A. Abouzaid, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [8] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, *Wat. Res.*, vol 20, p 123-129, 1986.
- [9] C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int, Sci de l'Eau*, vol 3, p 33-40, 1987.
- [10] D.LEMARCHAND et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, *Env. Tech*, 1982.
- [11] D.LEMARCHAND, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.
- [12] E.Slejko, M.Dekker :Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application, (1985), 135p.
- [13] N.Jozjaet al : Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience*, (2003), pp 729–736.
- [14] El Azzouzi , 1999 ; Mechrafi , 2002
- [15] L.M Sun et F. Meunier Adsorption: aspect théoriques. (2007) *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.
- [16] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [17] BENAÏSSA E, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15.
- [18] N.BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).
- [19] J. FRIPIAT, A .JELLI, J .CHAUSSIDON. *Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.*
- [20] ACARR, A. MALCHARE. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, *J. colloid interfaces sci*, p 149- 379, 1992.

- [21] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.
- [22] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.
- [23] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, Inst. Stat. Rev 56(1988) 99-115.
- [24] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [25] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36(2003).
- [26] F.Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012
- [27] I.ZKINALY, DEKANY.Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.
- [28] Divincenzo J.P. S.K. Dentel, J. Environ. Qual.1193-1202.25 (1996)
- [29] Lata. H., Garg V.K., Gupta R.K, "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", Desalination,219, 250–261 (2008).
- [30] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [31] S.Guesmia, L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider –Biskra-Algérie, 2015.
- [32] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [33] Y.S. Ho, G. McKay, Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, J. Environ. Sci. Health A 34 (5) (1999) 1179–1204
- [34] Y. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res. 34 (3) (2000) 735–742.
- [35] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Introduction :

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que la méthode de dosage du colorant et le protocole expérimental de la technique d'adsorption du polluant « Indigo Carmine » sur charbon actif.

L'étude expérimentale, de l'effet du temps de contact adsorbant/adsorbat, de la concentration initiale du colorant et de la quantité d'adsorbant (pour un volume donné) a été menée.

Les paramètres opératoires correspondants à cette étude sont présentés dans cette partie.

I.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetique stirrer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20

I.2 Procédure de dosage :

I.2.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution, contenant le colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (8)$$

Avec : A : Absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction

L : trajet optique

C : concentration de la solution

Appareillage

Le spectrophotomètre d'adsorption est en général constitué de :

- ✓ Une source lumineuse
- ✓ Un système de sélection de la longueur optique
- ✓ Une cuve
- ✓ Un trajet optique
- ✓ Un détecteur de lumière
- ✓ Un système d'amplification et d'affichage de mesure
- ✓ Un système de l'appareil

Partie expérimentale

I.3. Détermination de la longueur d'onde maximale λ_{\max}

Les mesures ont été faites sur des solutions aqueuses préparées par dilution à partir des solutions mères de colorants à 100 mg/L

Le suivi des mesures de l'absorbance des solutions aqueuses préparées en fonction des longueurs d'ondes de (400 à 800 nm) nous a permis de déduire la valeur de la longueur d'onde maximale λ_{\max} du colorant.

I.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est valable, c'est-à-dire que l'équation de la droite obtenue après avoir tracer l'absorbance en fonction de la concentration, doit être de la forme $Y = a \cdot X$ avec un facteur de corrélation satisfaisant. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [2 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 100 mg/L.

1.5 Etude expérimentale de l'adsorption de L'indigo Carmine sur le charbon actif :

1.5.1 Protocole expérimentale et évaluation de l'efficacité d'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 ml de la solution aqueuse du colorant (adsorbat) à une concentration initiale fixée et une masse bien déterminé de la phase solide (adsorbant), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH- mètre.

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par l'évaluation de le calcul du rendement d'adsorption R.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (9)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (10)$$

Partie expérimentale

Avec : q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant

C_0 et C_t : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée (mg/l)

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

1.5.2 Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbé sur le rendement d'adsorption du colorant IC, a été menée.

Les valeurs des autres paramètres opératoires ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; \text{pHi} = 6.2$$

Les résultats trouvés ont été valorisés pour déterminer le temps d'équilibre et par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption adéquat (pseudo-premier ou pseudo-second ordre).

1.5.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant IC sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 4 à 40 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres qui sont les suivants :

$$T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; \text{pHi} = 6.2$$

Pour chaque concentration initiale du colorant, une étude cinétique a été menée dans le but de vérifier si le temps d'équilibre d'adsorption sera varié ou non.

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

1.5.4 Etude de l'effet du rapport m/v (quantité du charbon actif / volume de la phase aqueuse)

L'étude de l'effet de la variation du rapport m/v (masse d'adsorbant/volume de la phase aqueuse) sur le rendement d'adsorption a été menée dans un domaine allant de 0,25 à 2,5. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes qui sont les suivants :

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} \text{ et } t_{eq} = 10 \text{ min, pHi} = 6.2$$

Partie
Résultats et discussion

Résultats et discussions

Dans cette partie, les résultats des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

I Etude d'adsorption de l'Indigo-Carmine sur charbon actif

I.1 Courbe d'étalonnage

Une concentration de 40 mg/L du colorant Indigo Carmine a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant, la valeur de cette dernière correspond à 610 nm.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant Indigo carmine ceci à la même longueur d'onde maximale qui est de 610 nm.

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure ci-dessous, elle nous permettra de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie.

C'est une droite qui passe par l'origine ($R^2 = 0.996$) et donc la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié à savoir de 0 à 50 mg/L.

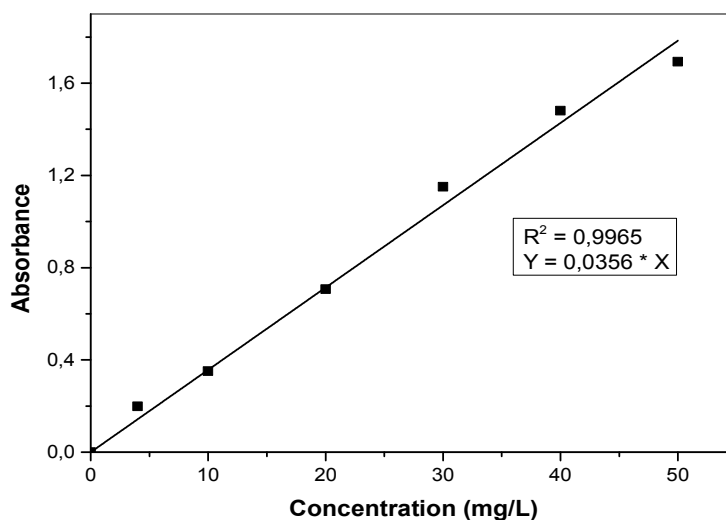


Figure 19 : Courbe d'étalonnage

I.2 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur le charbon active, une étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide du charbon) a été menée.

Résultats et discussions

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps (min)	2	4	6	10	15	20	30	60
Rendement (%)	43.28	58.62	69.51	75.48	84.67	90.25	89.65	88.74

La figure 20 représente l'effet du temps d'agitation des deux phases adsorbant/adsorbat sur le rendement de l'élimination du colorant.

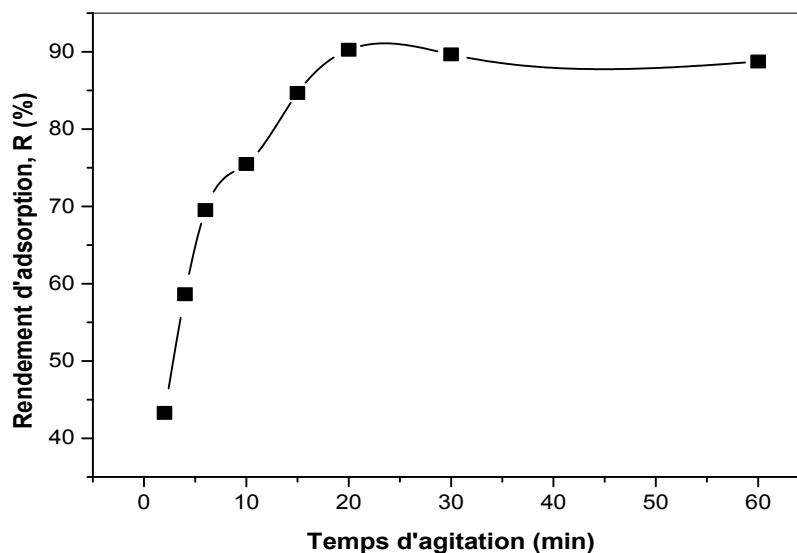


Figure 20 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; \text{pHi} = 6.2, V_a = 300 \text{ t/min}$$

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant IC sur le charbon actif est rapide, le temps d'équilibre est de 20 minutes.

I.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\text{Log}(q_e - qt) = \text{Log}q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t \quad (11)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (12)$$

Avec : t: temps de contact (minutes)

q_e : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

Tableau 8: Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps

Temps (min)	2	4	6	10	15	20	30	60
R (%)	43.28	58.62	69.51	75.48	84.67	90.25	89.65	88.74
q_t (mg/g)	17.28	23.44	27.80	30.16	33.84	36.08	35.84	35.48
t/q_t ($\text{min} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}$)	0.115	0.170	0.215	0.331	0.443	0.554	0.8371	1.691

D'après les résultats obtenus et présentés sur les figures 42 et 43, on remarque que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant et qui représente un bon coefficient de corrélation R^2 qui est de l'ordre de 0,99.

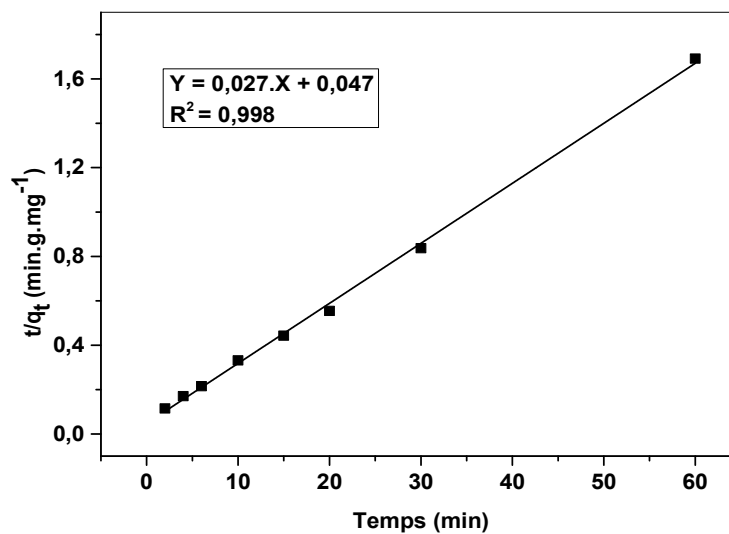


Figure 21 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant sur charbon actif

Tableau 9 : Résultats de la cinétique pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant

Temps (min)	2	4	6	10	15	30	60
R (%)	43.28	58.62	69.51	75.48	84.67	89.65	88.74
qt (mg/g)	17.28	23.44	27.80	30.16	33.84	35.84	35.48
qe - qt	18.80	12.64	8.28	5.92	2.24	0.24	0.60
Log (qe - qt)	1.274	1.101	0.918	0.772	0.350	-0.619	-0.221

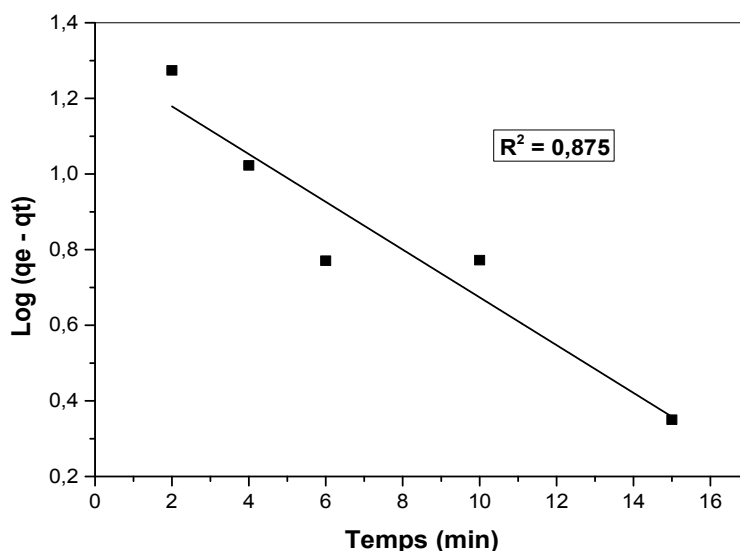


Figure 22 : Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant IC sur charbon actif

Le coefficient de corrélation R^2 correspondant à ce modèle (cinétique pseudo-premier ordre) est égal à 0.875.

En comparant les résultats trouvés dans les deux modèles, on constate que le modèle adéquat est celui de la cinétique du pseudo-second ordre.

I.4 Effet de la concentration initiale du colorant :

L'étude expérimentale de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant IC sur le rendement d'adsorption a été menée.

Les résultats récapitulés dans le tableau ci-dessous représentent les cinétiques d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales.

Tableau 10 : Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales

Temps (min)	2	4	6	10	15	20	30	60
R(%) [$C_0 = 10\text{mg/l}$]	43.59	46.24	58.99	63.13	71.23	77.11	76.33	73.89
R(%) [$C_0 = 20\text{mg/l}$]	50.28	52.39	61.98	68.28	75.62	81.24	81.13	79.42
R(%) [$C_0 = 30\text{mg/l}$]	55.64	58.69	65.12	71.59	80.78	86.49	85.95	85.79
R(%) [$C_0 = 40\text{mg/l}$]	43.28	58.62	69.51	75.48	84.67	90.25	89.65	88.74
R(%) [$C_0 = 50\text{mg/l}$]	47.25	59.02	66.87	73.64	82.47	88.78	88.71	88.69

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure 23 montrent l'influence de la variation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption. Au fait, le meilleur rendement correspond à une concentration initiale égale à 40 mg/L. Les résultats montrent aussi que le temps d'équilibre demeure constant, il est égal à 20 minutes.

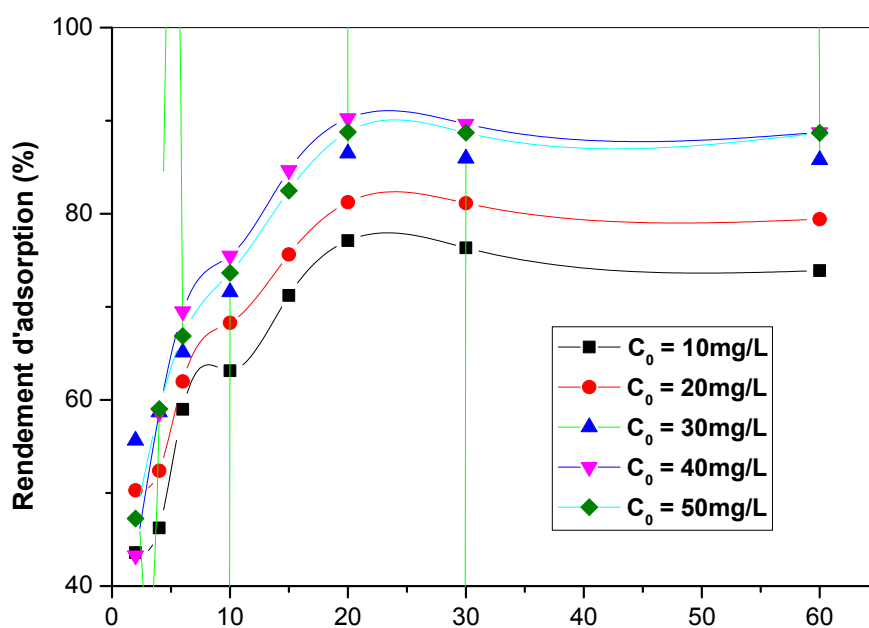


Figure 23: Effet de la concentration initiale du colorant
 $T = 293\text{ K}$; $m/v = 1\text{g/L}$; $\text{pHi} = 6.2$; $V_a = 300\text{ t/min}$

I.5 Isothermes d'adsorption

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche. Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} \quad (13)$$

Le modèle de Freundlich correspond à une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (14)$$

Tableau 11 : Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC

C ₀ (mg/L)	4	10	20	30	40
Re (%)	65.95	74.13	78.28	80.59	80.61
q _e (mg/g)	1.0552	2.9652	6.2624	9.6708	12.8976
1/q _e (g/mg)	0.9476	0.3372	0.1596	0.1034	0.07753
C _e (mg/L)	1.362	2.587	4.344	5.823	7.756
1/C _e (L/mg)	0.734	0.386	0.230	0.171	0.129
Lnq _e	0.0537	1.0869	1.834	2.269	2.557
LnC _e	0.309	0.950	1.468	1.761	2.048

Les figures 24 et 25 représentent les deux modèles Langmuir et Freundlich.

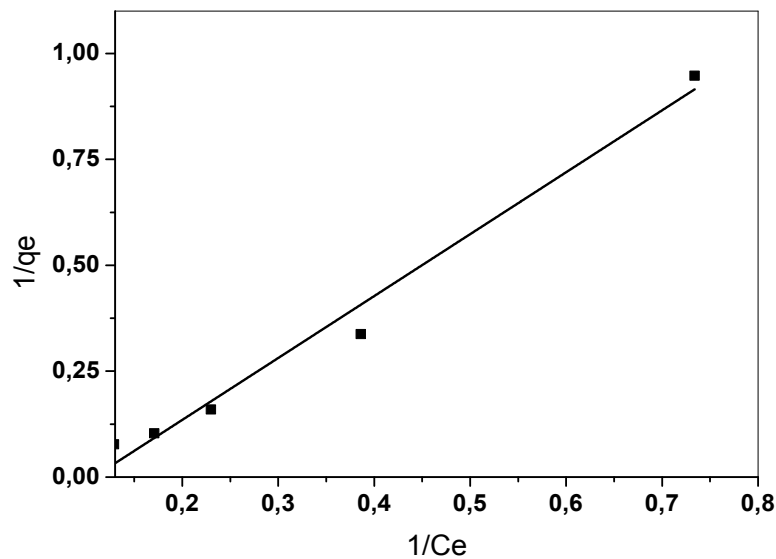


Figure 24 : Ajustement de la loi de Langmuir

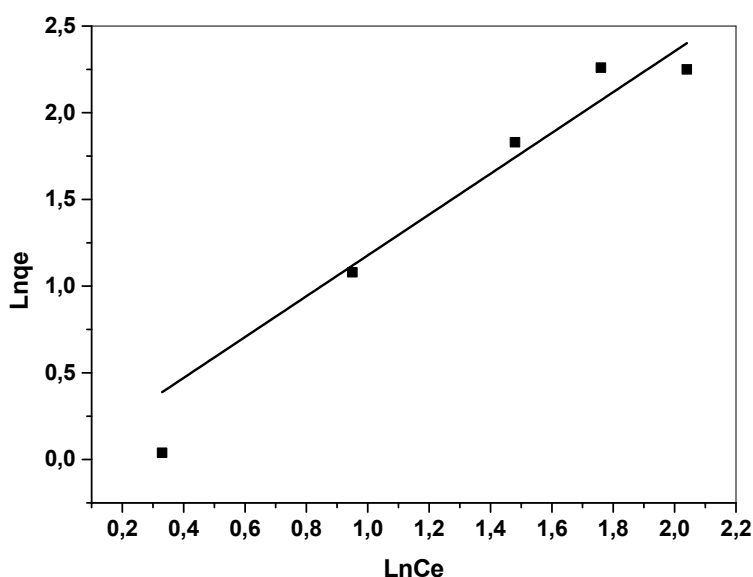


Figure 25 : Ajustement à la loi de Freundlich

Au vu des droites obtenues (figures 24 et 25) et de leurs facteurs de corrélation R^2 qui sont respectivement 0.991 et 0.897, on peut déduire que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir.

I.6 Effet de la masse du charbon actif :

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'adsorbant (charbon actif) pour un volume donné sur l'efficacité du rendement d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivants :

$$T = 293 \text{ K} ; \quad m/v = 1 \text{ g/L} \quad ; \quad \text{pHi} = 6.2, \quad t = 20 \text{ min} ; \quad C_0 = 40 \text{ mg/L}$$

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 12 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse du charbon actif

m (mg)	2.5	5	10	15	25
m/V (mg/mL)	0.25	0.5	1	1.5	2.5
Rendement (%)	41.95	56.47	59.84	63.23	65.95

L'évolution du rendement d'adsorption du colorant sur le charbon actif en fonction de la quantité du charbon actif (pour un volume égal à 10 ml) est représentée dans la figure 26.

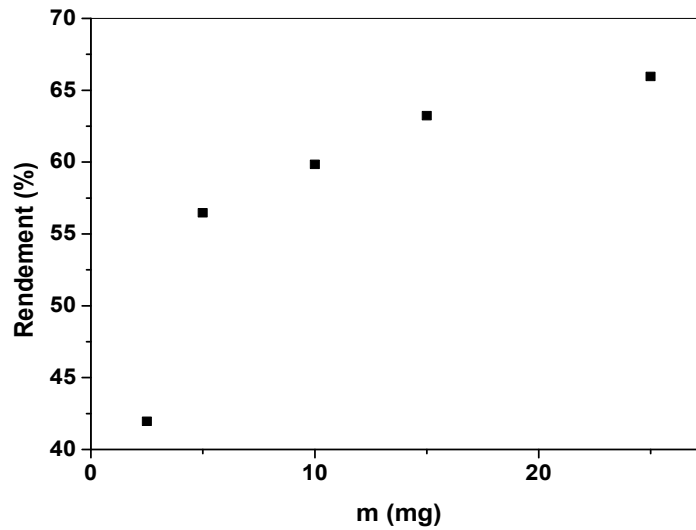


Figure 26: Effet de la masse d'adsorbant

$T = 293 \text{ K}$; $V = 10 \text{ ml}$; $\text{pHi} = 6.2$, $t = 20 \text{ min}$; $C_0 = 40\text{mg/L}$

Les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation du rendement d'adsorption du colorant est plus importante dans le domaine d'un rapport m/V allant de 0.25 à 1.5.

On remarque aussi que pour un rapport m/v supérieur à 1.5 on a tendance vers une saturation de la quantité de charbon actif, l'efficacité d'adsorption est liée à un certain équilibre qui dépend des deux phases adsorbant / adsorbat.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de contribuer à l'étude de l'élimination du colorant Indigo carmine par adsorption sur charbon actif.

Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont montré que l'adsorption du colorant sur le charbon actif est rapide et que le temps d'équilibre est de 20 minutes avec un rendement d'adsorption égal à 90.25 % ce qui correspond à une quantité de colorant adsorbée de 36.1 mg/g d'adsorbant ceci dans les conditions opératoires suivantes :

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m/v = 1 \text{ g/L} ; \text{pHi} = 6.2 ; V_a = 300 \text{ t/min}$$

L'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle adéquat est celui de la cinétique de pseudo-second ordre.

Les résultats de l'étude expérimentale de l'effet de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption nous ont permis de déduire les conditions optimales d'élimination de ce polluant, ces résultats nous ont aussi permis d'étudier les isothermes d'adsorption, ils ont montré que le modèle Langmuir est plus adéquat.

Les résultats de l'étude de l'effet de la quantité du charbon actif sur le rendement d'adsorption ont permis de déduire les conditions opératoires du début de saturation de l'adsorbant (charbon actif), au fait pour des rapports m/v supérieurs à 1.5 les valeurs du rendement d'élimination du colorant ne s'améliorent que faiblement ceci dans les conditions suivantes :

$$T = 293 \text{ K} ; \text{pHi} = 6.2, t = 20 \text{ min} ; C_0 = 40 \text{ mg/L} , V_a = 300 \text{ t/min}$$

إزالة صبغة "أنديقو كارمين" عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط

ملخص :

يشكل هذا العمل مساهمة في دراسة القضاء على صبغة أنديقو كارمين (Indigo Carmine) عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط. أظهرت النتائج التجريبية للدراسة الحركية أن عملية امتصاص الصبغة تتم بسرعة وبمردود إزالة يقارب 90% كما كشفت دراسة حركية الامتصاص أن النموذج الصحيح هو نموذج حركية الرتبة الثانية. فيما يتعلق نوع لنموذج عند درجة حرارة ثابتة للامتزاز، أظهرت الدراسة التجريبية، من خلال تقييم تأثير التركيز الأولي على مردود الامتزاز، أن النموذج الأنسب هو نموذج Langmuir. إن نتائج دراسة تأثير كمية المادة الماصة، لحجم ثابت من الطور المائي، على مردود الامتزاز جعلت من الممكن استنتاج الظروف المناسبة لبدء مرحلة التشبع.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الامتزاز، صبغة، حركية

Elimination d'un colorant « Indigo Carmine » par adsorption sur charbon actif

Résumé

Ce travail constitue une contribution à l'étude de l'élimination du colorant Indigo carmine par adsorption sur charbon actif. Les résultats expérimentaux de l'étude cinétique ont montré que le processus d'adsorption du colorant est rapide avec un rendement d'élimination de l'ordre de 90%. L'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption a révélé que le modèle adéquat est celui de la cinétique de pseudo-second ordre. Concernant la modélisation des isothermes d'adsorption l'étude expérimentale, en valorisant l'effet de la concentration initiale sur le rendement d'adsorption, a montré que le modèle le plus adapté est celui de Langmuir. Les résultats de l'étude de l'effet de la quantité d'adsorbant, pour un volume constant de la phase aqueuse, sur le rendement d'adsorption ont permis de déduire les conditions opératoires du début de saturation d'adsorbant.

Mots clés : Charbon actif, Adsorption, Colorant, Cinétique

Elimination of an "Indigo Carmine" dye by adsorption on activated carbon

Abstract:

This work constitutes a contribution to the study of the elimination of the dye Indigo carmine by adsorption on activated carbon. The experimental results of the kinetic study showed that the dye adsorption process is rapid with a removal efficiency of around 90%. The study of the absorption kinetics modeling revealed that the correct model is that of pseudo-second order kinetics. Concerning the modeling of adsorption isotherms, the experimental study, by valuing the effect of the initial concentration on the adsorption yield, showed that the most suitable model is that of Langmuir. The results of the study of the effect of the amount of adsorbent, for a constant volume of the aqueous phase, on the adsorption yield made it possible to deduce the operating conditions of the start of adsorbent saturation.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Colorant, Kinetic