

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR



FACULTE DES SCIENCES
Département de Chimie

MEMOIRE

Présenté par :

BENAISSA Aicha Imane et KADRI Rebiha

En vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Thème

Elimination d'un colorant azoïque par un matériau issu d'un déchet agroalimentaire : Etude expérimentale et théorique

Soutenu le 02/07/2020 devant le jury composé de :

Président	Dr. <i>ADJDIR Mehdi</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Encadrant	Dr. <i>RAMDANI Amina</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>
Examineur	Dr. <i>GUENDOUIZI Abdelkrim</i>	<i>MCA</i>	<i>Université de Saida</i>

Année universitaire: 2019/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

مكتبة
١٤٢٠



Remerciement

Nous tenons tout d'abord à remercier DIEU qui nous a donné la capacité et le courage d'achever ce travail, et qui nous a aidé à surmonter toutes les difficultés que nous avons pu rencontrées au cours de ce mémoire.

Cette étude à été réalisée au sein du Laboratoire de chimie de la faculté de sciences l'université Dr. Moulay Tahar de Saïda. C'est avec une certaine émotion et beaucoup de sincérité que nous voudrions remercier toutes les personnes ayant contribué de façon directe ou indirecte à la réalisation de ce travail.

*En premier lieu, nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à notre encadreur, M^{me} **RAMDANI Amina**, Maitre de conférences 'A ' à l'Université de Dr **MOUALY Tahar Saïda**, qui a dirigé notre travail par son soutien scientifique et méthodologique à la discussion et au développement de ce sujet et grâce à ses conseils précieux, sa gratitude ainsi que pour sa gentillesse.*

*Nous remercions profondément, Monsieur **ADJDIR Mehdi** Maitre de conférences 'A ' à l'Université de Dr **MOUALY Tahar Saïda** d'avoir accepté d'examiner et présider le jury de ce mémoire.*

*Par ailleurs, Nous remercions très sincèrement Monsieur **GUENDOZI Abdelkrim** Maître de conférences 'A' à l'université Dr. Moulay Tahar de Saida, pour nous avoir honorés de sa présence en acceptant de rapporter et de juger ce mémoire, ainsi que son aide précieuse afin de réaliser la partie théorique du mécanisme d'adsorption.*

*Nous tenons à remercier très chaleureusement «M^r **KADECHE Abdelkader**» pour sa disponibilité ainsi que ses conseils. Il a répondu avec simplicité et précision à nos sollicitations et s'est investi fortement.*

Aussi nos remerciements s'adressent à l'ensemble des enseignants du département de chimie de l'université Dr. Moulay Tahar de Saida et surtout nos enseignants durant notre cursus universitaire.

*Nous remercions également l'équipe du laboratoire de recherche chimie (M^{me} **BOUDALI Soumia**, M^{elle} **TABTI Alia**).*

Pour terminer, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, à la réalisation de ce travail ; un grand merci à tous.



Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, Grâce à DIEU tout puissant, je dédie ce modeste mémoire de master :

À mes deux adorables et agréables parents, mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse ma chère mère et le généreux père. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

*À Touts les membres de deux familles **BENAISSA** et **HENNANE***

*À mes très chères sœurs et je nomme personnellement : **NACIRA, SARAH, IKHLASS.***

*À mon petit ange **MOUAAD ABD-ELMOUGHITH.***

À la mémoire de ma tante, Puisse Dieu, le tout puissant, lui accorder le paradis !

*À ma chère tante **HENNANE NACIRA** et À mes très chères cousines :*

AMEL, KOULOUD, KAOUTHER, FATIMA ZOHRRA.

*À ma chère amie **AHLEM** et toutes la familles **CHERJET** .*

*À mes collègues le long de mes études : **FERJEL, MERJEM** .*

*À ma binôme **REBIHA** et toute sa famille.*

À tous mes collègues de ma promotion.

Imane

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance, Grâce à DIEU tout puissant, Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents qui tiennent une place immense dans mon cœur. Tout ce que j'ai accompli dans ma vie, c'est grâce à vous, à votre soutien,

Votre amour et vos sacrifices. Merci infiniment...

À mon cher frère : Ali

À mes sœur : Najwa, Nawel, Aya, Roeya

À mon binôme Aicha Imane et sa famille.

À la famille KADRI et BOUALI.

À tous mes amies : Bouchra Meriem Aziza Maroua Bouchra Kawther Houda Imene Souad Abir Noria Fatima Zohra Anfal Aicha, DALILA Yakout .

À tous mes collègues de ma promotion.

Rebiha

Sommaire

Remerciement	
Dédicaces	
Liste des figures	
Liste des Tableaux	
Liste des abreviations	
Introduction général.....	1

Chapitre I: Charbon Actif

1-Historique.....	5
2-Définition.....	5
3-Différents types de charbons actifs.....	6
3-1 Charbons actif en grain CAG.....	6
3-2 Charbon actif en poudre CAP.....	6
4-Caractéristiques du charbon actif CA.....	6
4-1 Volume poreux et taille des pores.....	6
a- Les micropores.....	6
b- Les mesopores.....	6
c- Les macropores.....	7
5- Surface spécifique.....	7
6- Préparation du charbon actif.....	8
7 - Activation des charbons actifs.....	9
7-1 Activation physique.....	9
a- La carbonisation de la matière première.....	9
b-L'activation physique.....	9
7-2 L'activation chimique.....	9
8- Utilisation des charbons actifs.....	10
8-1 Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et varies.....	10
a-Médecine.....	10
b-Agroalimentaire.....	10
c-Industrie chimique.....	10
9- Conclusion.....	11
Références bibliographie.....	12

Chapitre II: Les Colorants

1-Introduction.....	14
2. Généralités sur les colorants.....	14
2-1Définition d'un colorant.....	14
2-2Nature des colorants.....	15
a) Colorants naturels.....	15
-Les colorants a mordant.....	16
-Les colorants de cuve.....	16
b) Colorant synthétique.....	16
3. Classification des colorants.	16
3.1. Classification chimique.....	16
a) Les colorants azoïques.....	16
Les colorants	
b) anthraquinoniques.....	17
Colorants du diphenylmethane et du	
c) triphénylméthane.....	17
d) Les colorants indigoïdes.....	18
e) Les colorants nitres et nitroses	18
f) Les colorants phtalocyanine.....	19
g) Les colorantes xanthines.	19
3.3 Classification tinctoriale.....	20
3.3.1 Colorants solubles dans l'eau.....	20
A. Colorants anioniques ou acides.....	20
B. Colorants cationiques ou basiques.....	20
C. Colorants à complexe métallique.....	20
3.3.2 Colorants insolubles dans l'eau.....	20
4. Application des colorants.....	21
5. Toxicité des colorants.....	21
6. Traitement des effluents textil	22
a- Le traitement physique.....	22
b- L'adsorption.....	22
c- Les technologies membranaires.....	22
3- Les procédés de séparation solide-liquide :.....	23
b- Le traitement chimique.	23
c-Le traitement biologique.	23
7. Généralités sur le colorant utilise dans notre étude (le Rouge Congo.....	23

7.1. Les colorants directs (ou substantifs).....	23
7.2 Définition de Rouge Congo.....	24
7.3. Structure du Rouge Congo.....	24
7.4. Les propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.....	25
7.5. Dangers du Rouge Congo.....	25
Références bibliographie.....	26

Chapitre III - L'adsorption

1. Introduction.	30
2.L'adsorption.....	30
2-1 Définition de l'adsorption.....	30
2-2 Type d'adsorption.....	31
2-2-1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)	31
2-2-2 L'adsorption physique (ou physisorption).....	31
3- Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption	31
a-Nature des forces	31
b- La chaleur d'adsorption.....	31
c-Vitesse d'adsorption et de desorption.....	33
d- La reversibilité.	33
4- Description du mécanisme d'adsorption.....	34
5-Aspect thermodynamique du processus d'adsorption.....	35
-Coefficient de partage.	35
6- Classification des isothermes d'adsorption.....	37
7- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	37
Isotherme de Langmuir.....	38
Isotherme de Freundlich	40
8-Facteurs influençant l'adsorption.....	40
8-1 Concentrations.....	41
8-2 Vitesse d'adsorption.	41
8-3 Nature d'adsorbant.	41
8-4 La nature de l'adsorbant.	41
9- Cinétique d'adsorption.	41
9-1 Définition.....	42
9-2 quelques modèles cinétiques.....	42
9-2-a modèle de Lagergren.....	42
9-2-b le modèle de Bangham	43

9-2-c Equation d'Elovich	44
10- Conclusion	45
Références bibliographiques.....	46

Chapitre IV: Matériels et Méthodes

1. Introduction.....	51
2. Réactifs et produits utilisés :.....	51
3. Méthodologie expérimentale :	51
3.1. Principe.....	51
3.2. Origine des écorces d'orange.	51
3.3. Préparation des matériaux.....	52
3.3.1. Le séchage.	52
3.3.2. Le broyage.....	53
3.3.3. Lavage.....	53
3.3.4. Tamisage.....	53
3.4. Activation chimique de matériaux	53
Traitement par l'acide chlorhydrique (HCl).	54
4- Méthodes de caractérisations des matériaux	54
4.1. Spectroscopie infrarouge.....	54
4.1.A. Appareillage	55
4.2.B. Technique de préparation :.....	55
5. Adsorption de l'azote a77k(BET)	56
- Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores.....	56
6. Analyses physico – chimiques.	58
6.1. Matières sèches et humidité.	58
6.2. Matière volatile et teneur en cendres.....	58
6.3. pH d'équilibre.....	58
6.4. Détermination de pH_{pzc}	58
7. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant Rouge Congo.....	59
A. Préparation des solutions de colorant.....	59
B. La méthode d'analyse du RC la spectrophotométrie uv-visible.....	60
b.1. Principe.....	60
b.2. Détermination la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}	61
b.3. L'établissement de la courbe d'étalonnage.....	61

8-Conclusion	62
Références bibliographiques	63

Chapitre IV: Matériels et Méthodes

1. Introduction	65
2. Caractérisations physico – chimiques des matériaux (CB et CAC)	65
2.1. Teneur en cendres et humidité.....	65
2.2. Mesure texturale de la surface spécifique (methode BET) et pH_{pzc}	65
2.3. Composition chimique élémentaire.....	68
2.4. Point de charge nulle (pH_{pzc}).....	69
2.5. Spectroscopie IRTF.....	69
3. Application a l'adsorption du colorant RC par CAC.	71
3.1. Effet du temps de contact.....	71
3.2. Effet du ph du milieu.....	72
3.3. Effet de la temperature.....	73
3.4. Etude cinétique d'adsorption	73
3.5. Mécanisme d'adsorption du colorant RC par CAC	75
6-Conclusion.....	76
Références bibliographiques.....	77

Liste des figures

Figure I.1: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique	6
Figure I.2: les tailles de pores	7
Figure I.3 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau adsorbant).....	8
Figure II .1: Structure chimiques des colorants azoïque.....	17
Figure II 2. : Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.....	17
Figure II .3 : Structure chimiques des colorants triphénylméthanes	18
Figure II .4 : Structure chimiques des colorants indigoïdes	18
Figure II .5: Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés	19
Figure II. 6: Exemple de colorant phtalocyanine.....	19
Figure II. 7 : Formule chimique de xanthene.....	24
Figure II.8 : Structure de Rouge Congo	24
Figure III .1: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide / liquide.	34
Figure III.2 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	35
Figure III.3 : Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.....	38
Figure IV.1 : Les épiluchures d'orange à l'état brute	52
Figure IV.2 : Écorces d'orange après broyage.	53
Figure IV.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	55
Figure IV.4 : Spectromètre infrarouge (IR).....	55
Figure IV.5 : Analyseur de BET (surface spécifique)	58
Figure IV.6 : Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible	61
Figure IV.7: Appareil de spectrophotomètre UV-Visible	61
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo	62
Figure V.1: Les isothermes d'adsorption-désorption des biosorbants (CB et CAC)	67
Figure V.2: Spectre IRTF des matériaux biosorbants (CB et CAC)	70
Figure V.3 : L'effet du temps de contact sur la rétention de RC par biosorbant CAC : C ₀ = 50 mg/L, T= 20±2°C, V _a = 300 tr/min, pH = 6.56± 0.3; m (CAC)= 1g/L.....	71
Figure V.4: Effet de la température sur la rétention de RC par biosorbant CAC: C ₀ =50 mg/L V _a =300 tr/min, T=22 °C, m (CAC) =1g/L, t = 30 min.....	72
Figure V.5 : Effet de la température sur la rétention de RC par biosorbant CAC: C ₀ =50 mg/L V _a = 300 tr/min, pH=6.56±0.3, m (CAC) =1g/L, t = 30 min.....	73

Figure V.6 : Modèles cinétiques pour l'adsorption du RC par CAC : (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre, (c) Elovich, et (d) Diffusion intraparticulaire.....74

Figure V.7 :

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.....	07
Tableau I.2 : Différents matière premières pour préparer le charbon actif.....	08
Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	15
Tableau II.2 : Principales caractéristiques physico-chimiques du RC	25
Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	32
Tableau III. 2 : Signification du facteur de séparation R_L	39
Tableau IV.1 : Les réactifs et produits utilisés.....	51
Tableau V.1 : L'humidité et teneur en cendre des différents solides étudiés	66
Tableau V.2 : Surfaces spécifiques des différents solides.....	68
Tableau V.3 : Les principaux composés élémentaires de la peau d'orange brute d'après La littérature.....	68
Tableau V.4 : Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH d'équilibre.....	69
Tableau V.5 : Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués.....	75

Liste des abréviations

CA : Charbon actif

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grain

RC : Rouge congo

CB: Les écorces d'oranges brutes

CAC : Ecorce d'orange activée

BET : Brunauer, Emmett et Teller

IR : Infra Rouge.

PH : Potentiel d'Hydrogène

PH_{PZC} : Potentiel d'Hydrogéné au Point de Charge Zéro

Introduction générale

Introduction générale

Avec l'essor des activités minières et industrielles au siècle dernier, des dommages environnementaux considérables ont été causés. Des travaux antérieurs ont été effectués sur des les composées organiques et inorganiques qui ont montré qu'ils sont parmi les éléments les plus toxiques et notamment les colorants textiles, en raison des effets de leur toxicité. Il est nécessaire de trouver des solutions peu coûteuses pour limiter les risques liés à cette pollution tinctoriale.

Ces colorants peuvent contenir des groupes fonctionnels naturels ou dérivés de réactions chimiques ou synthétiques. Dans la plupart des cas, ces colorants sont des composés difficiles à biodégrader et ils sont reconnus comme toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

Par conséquent, étant donné que certains de ces colorants se sont révélés toxiques, il est nécessaire de réduire leur toxicité, voire d'éliminer ces colorants. Il existe déjà des méthodes de traitement opérationnel en laboratoire et à l'échelle industrielle, y compris des processus physico-chimiques (adsorption, filtration sur membrane, etc.) et biologiques (aérobies et anaérobies).

Dans cette étude, nous avons choisi le procédé d'adsorption, qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus couramment utilisées pour éliminer les composés organiques en milieu aqueux. Depuis plusieurs décennies, le matériau le plus nécessaire à ce processus était le charbon actif. Certes, le coût de ce traitement de soutien est intéressant. Cependant, certaines lacunes limitent son utilisation fréquente. En effet, la saturation et la régénération du carbone commercial et son adsorption sélective (Mohan et al., 2006) posent des problèmes aux industriels qui sont toujours à la recherche d'autres matériaux peu onéreux et dotés d'un grand pouvoir adsorbant à base de déchets agroalimentaires.

De nombreux matériaux ont été essayés pour éliminer les colorants. Ils comprennent les algues (Rathinam et al, 2011), les déchets industriels: boue rouge (Bhatnagar et al, 2011), les sous-produits agricoles (Djilani et al, 2012) et les déchets de fruits de mer: chitine (Liu et al, 2010). Le but de cette étude est de se concentrer sur les matériaux locaux lors de l'élimination du colorant Rouge Congo (RC), dans ce cas la peau d'orange.

L'objectif de ce travail est de chercher une technique simple et efficace pour réduire la pollution des eaux usées des industries textiles riches en colorants et aboutir à un niveau acceptable par les normes pour une meilleure utilisation, ainsi qu'à une réduction du volume de boues formées.

La manière repose sur la rétention un colorant diazoïque (Rouge Congo) en présence d'un charbon actif issu des déchets agroalimentaire locaux (la peau d'orange).

Introduction générale

Ce mémoire intitulé «Elimination d'un colorant azoïque par un matériau issu d'un déchet agroalimentaire : Etude expérimentale et théorique», il comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique détaillée sur les charbons actifs, leurs caractéristiques physicochimiques ainsi que leurs utilisations.

Le deuxième chapitre est réservé aux généralités détaillées sur les colorants.

Le troisième chapitre sera destiné à une autre étude bibliographique pour mieux comprendre le phénomène de l'adsorption aux interfaces solide-liquide.

Dans le quatrième chapitre, sont présentées les méthodes de caractérisation des matrices solides de charbon actif issu de peau d'orange ainsi qu'un protocole expérimental afin d'étudier des paramètres du processus d'adsorption du colorant diazoïque (Rouge Congo).

Le cinquième chapitre sera consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus sur la caractérisation physico-chimique du charbon actif issu de peau d'orange (IR, BET). Les protocoles opératoires et l'optimisation des paramètres déterminants sont développés et déterminés utilisant les analyses spectrophotométriques. Une approche cinétique un mécanisme d'adsorption proposé sont faits afin de corroborer les résultats obtenus.

Cela nous permet de mieux aborder en conclusion un bilan de ce travail, et quelques perspectives.

Partie I

Etude bibliographique

Chapitre I

Charbon Actif

1-HISTORIQUE :

Les Égyptiens ont commencé à utiliser les propriétés de filtrage du charbon de bois pour la purification et la médecine en 1500 avant JC. Quant aux anciens hindous, ils ont filtré l'eau avec du charbon pour la rendre potable. L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence au début du XX^{ème} siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz. 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]

2-Définition :

Le charbon actif est un carbone microporeux inerte qui a été traité pour augmenter sa surface. Il a donc une très grande surface spécifique, allant de 100 à 2000 m² /g, et a donc une capacité d'adsorption élevée. La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [2]

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [1], comme représenté sur la figure III.1.

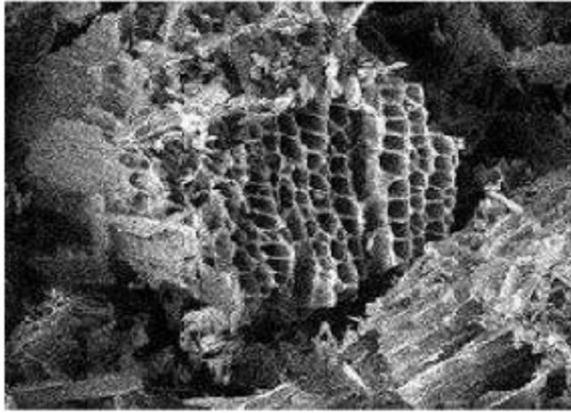


Figure I.1 : Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [2].

3-Différents types de charbons actifs :

3-1 Charbons actif en grain CAG :

La forme particulière du charbon est caractérisée par une granulométrie supérieure à 1 mm. 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.

3-2 Charbon actif en poudre CAP :

Le charbon actif en poudre a une granulométrie inférieure à 100 microns et un diamètre moyen de 15 à 25 μm . Ils ont une grande surface extérieure et une faible profondeur de diffusion, résultant en une vitesse d'adsorption très rapide [3].

4-Caractéristiques du charbon actif CA :

4-1 Volume poreux et taille des pores :

Les solides poreux peuvent être définis en fonction du volume de la substance adsorbée, qui est nécessaire pour toutes les ouvertures saturées d'un gramme de solide, généralement (cm^3/g)

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

a- **Les micropores** : si le diamètre est inférieur à 2 nanomètres,

b- **Les mésopores** : si le diamètre est compris entre 2,5 nanomètres et 50 nanomètres,

c- *Les macropores* : si le diamètre excède de 50 nanomètre [1].

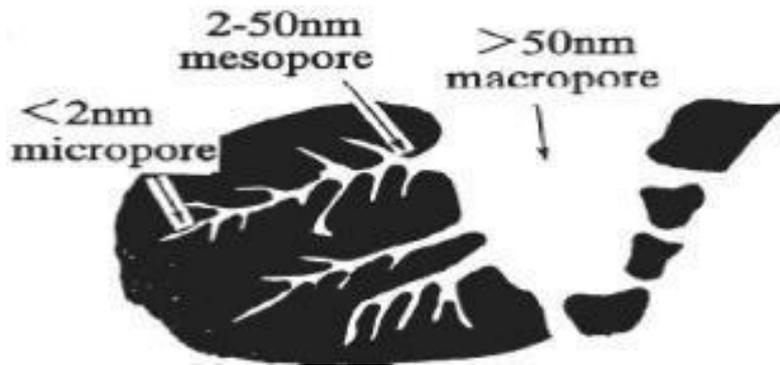


Figure I.2. Les tailles de pores

5- Surface spécifique

La surface spécifique de l'adsorbant est d'une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné [4].

Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 100 et 2000 m^2/g . Le tableau ci-dessous résume quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants.

Tableau I.1: Quelques surfaces spécifiques de certains adsorbants

Matériaux adsorbants	Surfaces spécifiques (m^2/g)
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 ; elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme.

La seconde est une surface non microporeuse, comprenant des parois de mésopores et de macropores,

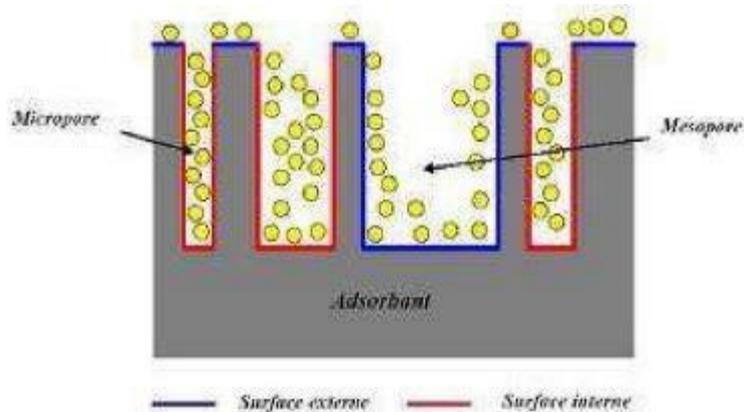


Figure I.3 : Représentation de la surface interne et externe d'un matériau poreux (adsorbant) [5].

6- Préparation du charbon actif

Généralement, le charbon est un matériau carboné poreux qui peut être préparé à partir de nombreux types de matières premières, telles que l'antracite, le schiste bitumineux, le bois, la lignine, la coque de noix de coco, la coque d'amande, le marc et lenoyau d'olive, la pulpe de pomme, l'orange, la datte. Grains, grains de café, grains d'abricot, polymères et déchets contenant du carbone [6].

Tableau I.2 : Différents matière premières pour préparer le charbon actif

Matières premières	Pourcentage en Carbone
Lignite	Environ 70% de carbone
Charbon bitumineux	
Anthracite	Environ 95% de carbone
Les noyaux de dattes	
Les noyaux des olives	

7 - Activation des charbons actifs :

Le charbon actif peut être produit par deux méthodes de production différentes: l'activation physique (deux traitements thermiques consécutifs: carbonisation et activation) et l'activation chimique (traitement thermique unique, puis contact avec la fibre de carbone).

7-1 Activation physique : elle se déroule en deux étapes :

a-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°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 m²/g et 100 m²/g), qui est ensuite développée durant le processus d'activation.

b-L'activation physique : est une oxydation ménagée du carbonisât réalisée à haute température (entre 700°C et 1 000°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 (H₂O) et le dioxyde de carbone (CO₂).

7-2 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 (H₃PO₄), la potasse (KOH) et le chlorure de zinc (ZnCl₂).

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 °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 HNO₃) puis rincé à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un filtrat neutre [7].

8- Utilisation des charbons actifs

8-1 Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés :

a-Médecine :

- Les agents chélateurs sontempoisonnés en grande quantité,
- Digestion et purification et réduire le taux de cholestérol total, en particulier le niveau de LDL.
- La diarrhée peutarrêter la diarrhée.
- Brûlures d'estomac, déglutition, flatulences.
- Si une gastro-entérite, des douleurs à l'estomac et une infection intestinale surviennent avec constipation.

b-Agroalimentaire

- Décoloration de l'eau et d'autresliquides comestibles (comme les boissons gazeuses).
- Les édulcorants (glucose, saccharose), les acides organiques, les acides aminés et les vitamines pendant la fermentation sont décolorés.
- Huile végétalepurifiée et huile animale,
- Réduit lestoxines dans le jus.
- Vin blanc décontaminé, comme lechampagne à base de raisins noirs.
- Le sucre change de couleur.

c-Industrie chimique :

- Stockage d'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou dérivés du carbone),

Supporte les métaux catalytiques super-split (platine ou nickel sur charbon actif),

- Éliminer les hydrocarburesdans l'eau,
- Extraire l'or du minerai(fixé sur charbon actif),
- Brosses (essuie-glaces) dans les générateurset les moteurs (de moins en moins utilisés),
- Traiter leseaux usées liquides,
- Gaz de traitement(composés organiques volatils COV)

9- Conclusion :

En conclusion, en tenant compte de la grande surface spécifique, de la disponibilité et du faible coût du charbon actif, les applications industrielles dans l'adsorption de certains contaminants chimiques qui peuvent être présents dans les eaux usées industrielles liquides et gazeuses sont très importantes.

Références bibliographie :

- [1] : *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.
- [2] : *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).
- [3] : *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.
- [4] : *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.
- [5] : *M. A. SLASLI*,(2002), Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel.
- [6] : *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.
- [7] : www.asseau.com/fr103_9.html

Chapitre II

Les Colorants

1. Introduction :

Depuis des décennies, les colorants ont été appliqués dans pratiquement plusieurs domaines comme notamment la vie quotidienne la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse [1].

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits [2]. Pour leurs majorités, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux [1]. Il en résulte alors des eaux de rejets colorées qu'il est nécessaire de les traiter avant leur rejet [2].

2. Généralités sur les colorants :

2-1 Définition d'un colorant :

Un colorant est un composé organique en générale de la structure aromatique conjugué, il est capable de se fixer sur un support sur lequel ils ont appliqués, Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (360 à 750 nm), diffuser les radiations complémentaires Cette propriété résulte à la présence de certains groupements de caractère «Chromophores» responsables de la production de la couleur et «Auxochromes» permettant d'assurer la solubilité dans l'eau et d'engendrer, une liaison entre le colorant et le substrat dans leur structure moléculaire [3].

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [4]

Groupes chromophores	Groupes 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)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

2-2 Nature des colorants :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- a) Colorants naturels
- b) Colorants synthétiques

a) Colorants naturels:

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques [5]. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de

Colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont

Peu solubles dans l'eau.

- **Les colorants à mordant :**

- Ces colorants contiennent généralement un ligand fonctionnel susceptible de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer, pour former différents complexes colorés avec le textile [6].

- **les colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, ils sont largement

Utilisés sur le coton, le lin et autre fibres cellulosiques [7]

- b) Colorant synthétique :**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leurs méthodes d'application on distingue deux catégories de classifications (chimique on tenants comptes de la nature de groupements chromophore et tinctoriales en tenants compte du groupement auxochrome) [8].

.3 Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application (classes tinctoriales). L'ouvrage de référence en termes de colorants et pigments est le Colour Index [9].

3.1. Classification chimique :

Les colorants sont classifiés par rapport aux structures chimiques des colorants et des méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [10]. Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

- a) Les colorants azoïques :**

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) contenant deux groupements alkyles ou aryles identiques (figure 1) ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) [11].

- Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui fait que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [12].

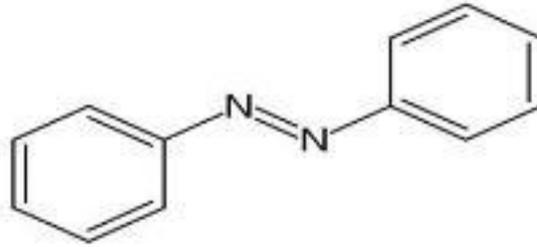


Figure II.1. Structure chimiques des colorants azoïques

b) Les colorants anthraquinoniques :

Ce sont les dérivés de 9,10-antraquinone. L'antraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂ [13]. Sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants Azoïques.

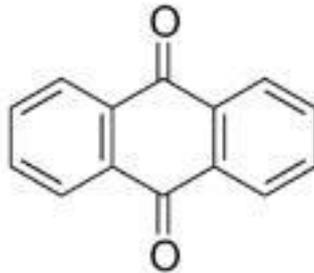


Figure II.2. Structure chimiques des colorants anthraquinoniques.

c) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane :

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [14,15].

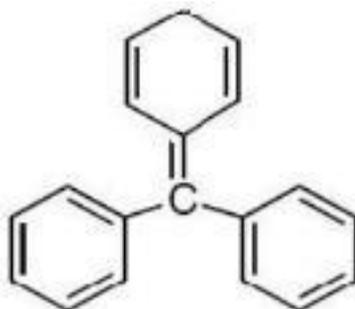


Figure II.3. Structure chimiques des colorants triphénylméthanes.

d) Les colorants indigoïdes :

Leur principe actif est l'indole (composé bi cyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo, provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au

Turquoise [16].

- Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :

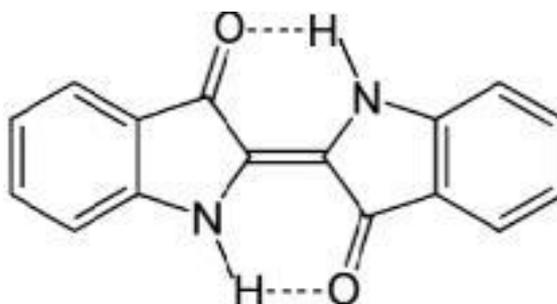


Figure II.4. Structure chimiques des colorants indigoïdes

e) Les colorants nitrés et nitrosés :

Ces composés constituent une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, ils sont actuellement utilisés grâce à leur coût modéré. Leur structure moléculaire, se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17].

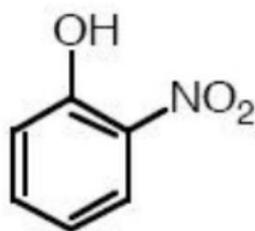


Figure II.5. Structure chimiques des colorants nitrés et nitrosés.

f) Les colorants phtalocyanines :

Ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition (figure 5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....) [18].

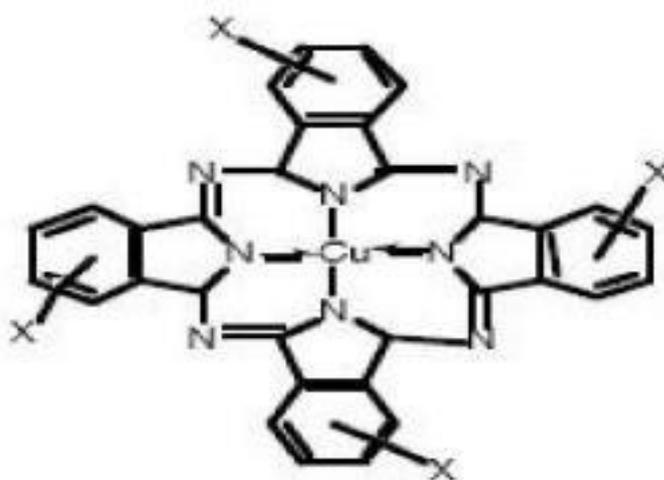


Figure II.6: Exemple de colorant phtalocyanine

g) Les colorants xanthènes :

Ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [18].

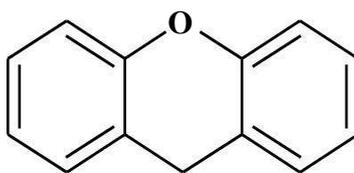


Figure II.7: Formule chimique de xanthene

3.3 Classification tinctoriale :

3.3.1 Colorants solubles dans l'eau :

A. Colorants anioniques ou acides :

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [19].

B. Colorants cationiques ou basiques :

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [20,21].

C. Colorants à complexe métallique :

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium [20].

.3.3.2 Colorants insolubles dans l'eau :

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [22,23].

4. Application des colorants :

Il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration pour se convaincre de l'importance des matières colorantes. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois et la photographie [24].

5. TOXICITÉ DES COLORANTS :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [25,26]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [27].

La chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc [28]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [29]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérogènes [30].

6. TRAITEMENT DES EFFLUENTS TEXTILES :

Pour cela Plusieurs techniques ont été développées pour limiter et éliminer les dommages de cette pollution. En citant certaines :

a-Le traitement physique tel que :

1-l'adsorption :

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux ce phénomène est basé sur le transfert de polluant de la phase fluide vers la surface du solide même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace . Ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants du fait de la cherté du charbon actif seul les colorants cationiques, à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactif sont éliminer par cette technique [31].

2- les technologies membranaires :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en :

- La microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorant dispersés ou cuve grâce à une membrane écran.

-L'osmose inverse et la nanofiltration peuvent enlever les colorants réactifs hydrosolubles

-L'ultrafiltration s'applique à la réduction de la DCO et des solides en suspension, et ne se montre réellement efficace qu'en prétraitement ou en combinaison avec d'autres traitements.

3- les procédés de séparation solide-liquide :

- précipitation
- coagulation floculation :

Cette technique de traitement physico-chimique est utilisée pour enlever d'avantage la DCO et la couleur avant un traitement biologique. Lesquels des polluants organiques sont transformés par des coagulants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floes). Les floes formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués [32].

Permet les coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, l'aluminate de sodium $NaAlO_2$, le chlorure ferrique $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, le sulfate ferreux $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, le sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ [33].

B. Le traitement chimique tel que :

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydant tel que $NaOH$ et H_2O_2),
- Réduction ($Na_2S_2O_4$),
- Méthodes de complexassions,
- Résine échangeuse d'ions.

C. -Le traitement biologique tel que :

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

i

7 Généralité sur le colorant utilisé dans notre étude (Le Rouge Congo) :

7.1. Les colorants directs (ou substantifs)

Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Le lien entre colorant et matière à teindre est assuré par des liaisons hydrogène et des liaisons de Van der Waals.

Ainsi le rouge Congo par exemple est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile [34].

7.2 Définition de Rouge Congo :

Appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique, plus trop utilisé du fait de sa toxicité, et un indicateur de pH. C'est-à-dire d'indicateur d'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3 et 5, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du Congo par Stanley l'année de sa découverte [35].

7.3. Structure du Rouge Congo :

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués [36].

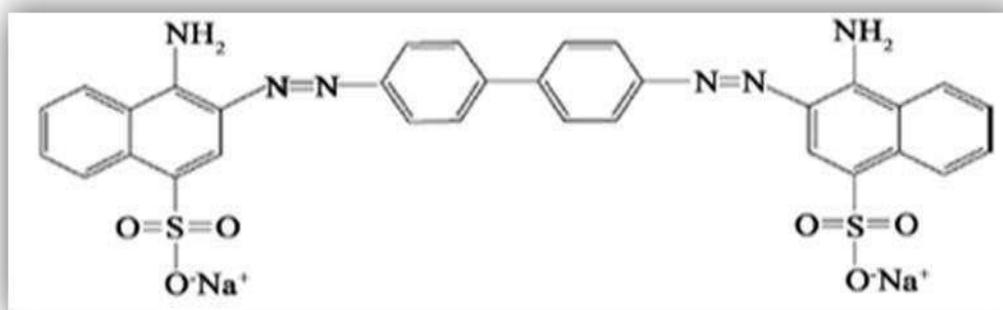


Figure II.8. Structure de Rouge Congo (formule chimique : $(C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2)$ [36].

7.4. Les Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo :

Tableau II.2. Principales caractéristiques physico-chimiques du RC [37,38].

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Sel de sodium d'acidebis-1-naphthylamine-4-sulfonique diazoïque benzidine
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Pression	760 mm Hg.
λ_{max}	407 nm
Solubilité	25 g/L dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool
Utilité	Textile
Point de fusion	>360 °C.

7.5. Dangers du Rouge Congo :

- Toxique par contact avec la peau.
- Provoque des brûlures.
- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le RC est L étal à 1,43 g/kg de poids humain.
- En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement Un irritant de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire.

Références Bibliographiques :

- [1] **Melle NAIT MERZOUG Nesrine 2014**, application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, mémoire en vue de l'obtention du Diplôme de Magister, Chimie physique et analytique,
Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras
- [2]. **REFFAS ABDELBAKI,2010**. étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, en vue de l'obtention Du Doctorat en sciences en génie des procédés de l'environnement, université Mentouri – Constantine-,
- [3]. **B. A. Marinho, R. Djellabi, R. O. Cristóvão, J. M. Loureiro, R. A. R. Boaventura, M. M. Dias, J. C. B. Lopes and V. J. P. Vilar2017**, Chemical Engineering Journal , 318, 76-88.
- [4]. **Nawel, k. H. E. L. L. O. U. L. (2012)**. Dégradation d'un mélange de colorants par plasma glidarc. Etude de l'influence de différentes substances (doctoral dissertation).
- [5]. **Zawlotzki Guivarch E. (2004)**, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux Par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la Minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.
- [6]. **Galindo C., Jacques P., Kalt A.J., (2001)**, Photochem. Phobotobiol, A. Chem, 141, p : 47-56.
- [7]. **Venkataraman K., (1901)**, The analytical chemistry of synthetic dyes, National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5
- [8]. **Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d, Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R(2011)**. « *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de laToxicité et des méthodes de traitement* ». *Revue des sciences de l'eau*, 24, (3), 209–238.
- [9]. Colour Index, Society of Dyers and Colourists.
- [10]. **H. Breuer(2000)**.., « atlas de la chimie ». Librairie Générale Française.,
- [11]. **Fatima Zahra Saidi, (2013)**, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [12]. **Emmanuel Tertre,(2005)**. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs+, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse

- [13]. **Fatima Zahra Saidi, (2013)**, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée, Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [14]. Whittaker, M.P.M and Grindstaff, L.I.(1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822218.
- [15]. **Acemioglu, J(2004)**. Colloid Interface Sce.274 371-379.
- [16]. **Zawlotzki Guivarch E. (2004)**, Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée.
- [17]. **Galindo C., Jacques P., Kalt A.J., (2001)**, Photochem. Phobotobiol, A. Chem, 141, p : 47.56.
- [18]. **Oualid Baghriche, (2005)**, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère, université Mentouri Constantine.
- [19]. **Slejko, F.L. (1985)**. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [20]. **E.Z. GUIVARCH.(2004)**. « Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé Electrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, .
- [21]. **M. R. GHEZZAR,(2007)** ; « Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels », thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [22]. **F. ABDELMALK,2003** ; « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », thèse de doctorat, Université de Mostaganem.
- [23]. **J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, 1977** « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris,
- [24]. **N.J.KROU, 2010** ; « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques ».Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.
- [25]. **Greene J.C., Baughman G.L. (1996)**, Effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 23-30
- [26]. **Little L.W., Chillingworth M.A. 1974**, in Reports on selected dyes and their effect, Editor :, American Dye Manufacturers Institute, , New York,.
- [27]. **Clarke A.E., Anliker R; . 1980.**, Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor, Springer-Verlag: Berlin.
- [28]. **Specht K., Platzek T. (1995)**, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch. 91 352-359

- [29]. **Brown M.A; (1993).**, DeVito S.C., Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 249-324.
- [30]. **Chung K.T., Fluk G.E., Andrews A.E(1981).**, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microbio. 42 641-648.
- [31]. **RAGHAVACHARYA C. (1997)**, Chem. Eng. World 32
- [32]. **WANG Z., XUE M., HUANG K., LIU Z;(2011)**, Textile Dyeing Waste water Treatment. Advances.in Treating Textile Effluent, Edition Prof. Peter Hauser, InTech 91-11
- [33]. **Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, d, Barillier, D., Chekir-Ghedira, L. & Mosrati, R. (2011).** « *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la Toxicité et des méthodes de traitement* ». *Revue des sciences de l'eau*, 24, (3), 209–238
- [34]. **OUELAA SOUMIA ;(2018)**, étude de biosorption de Rouge Congo en milieu aqueux sur un déchet organique naturel : coquilles de cacahuètes, mémoire master académique, UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA., p 5.
- [35]. **TSAI W.T., .CHANG C.Y, LIN M.C.,,CHIEN S.F.,,SUN H.F.,,HSIEH M.F: (2001).**, Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste ZnCl₂ activation, Chemosphere
- [36]. **OUARI WEFA ; (2017)**, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, MÉMOIRE de MASTER, UNIVERSITÉ DE TLEMCEM, , p5, 6.7
- [37]. **Baghriche OUALID ; (2005)**, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, En vue de l'obtention du diplôme de magister de chimie, université Mentori – Constantine-.,
- [38]. **Bahia MEROUFEL ; (2015)**, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, thèse du doctorat, Université de Lorraine, 18 décembre, p81

Chapitre III

L'adsorption

1. INTRODUCTION:

Ces dernières années, les normes établies par les organismes gouvernementaux ont pris conscience de la demande croissante de la société. Ces normes sont utilisées pour purifier l'eau, le sol et l'air pollués et comprendre l'impact des polluants sur la santé et la santé. Leurs risques écologiques ont permis au développement de technologies de transformation de répondre à des normes de plus en plus strictes.

Parmi les différentes technologies pouvant être citées pour le traitement des polluants à l'échelle domestique : traitement biologique, traitement physico-chimique avec des procédés rustiques d'adsorption employant des matériaux locaux, dotés d'un grand pouvoir adsorbant, par exemple le phosphate tricalcique, les tufs volcaniques, l'alumine activée, le charbon actif, le gel de silice, les zéolithes, la bentonite ou bien des oxydes etc... . Nous nous sommes intéressés dans cette présente étude à l'adsorption des polluants organiques sur charbon actif à base d'un déchet agroalimentaire.

2. L'adsorption

L'adsorption est un processus de transfert de matière entre une phase liquide ou phase gazeuse chargées de composés organiques ou inorganiques et une phase solide (adsorbant). Pendant des décennies, le charbon actif commercial a été le principal ou bien le seul adsorbant utilisé dans le traitement des eaux. En effet, l'adsorption sur charbon actif présente de nombreux avantages: elle peut éliminer divers polluants, y compris différents types de colorants, et peut également éliminer d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que le phénol, les métaux ioniques, les insecticides, l'humus, les détergents et le composé responsable du goût et de l'odeur. Contrairement à la précipitation, l'adsorption est très efficace dans les zones à faible concentration [1].

2-1 Définition de l'adsorption

Le terme "adsorption" a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 et visait à distinguer le processus entre la condensation de gaz en surface et l'absorption des molécules de gaz qui pénètrent dans les pores. L'adsorption est définie comme le passage des molécules chimiques ou physiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Il s'agit donc du passage de l'état de dissous à celui d'adsorbé. Ce phénomène dépend à la fois les propriétés physiques et chimiques de l'interface et de l'adsorbant [2]. Ce phénomène est dû à les forces qui

existent sur une surface solide sont de nature physique ou chimique. Ceux-ci Les forces provoquent deux types d'adsorption: l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

2-2 Type d'adsorption

2-2-1 L'adsorption Chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant une ou plusieurs liaisons produites chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est habituellement irréversible, entraînant une modification des molécules adsorbées. Ceux-ci ne peuvent pas être cumulés sur plusieurs couches. En effet, les molécules adsorbées sont directement liées à la surface du solide afin de former une monocouche [3]. Les valeurs de la chaleur d'adsorption chimique sont relativement élevées sont comprises entre 20 et 200 Kcal /mol [4].

2-2-2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à basses températures. Les molécules adsorbées sur plusieurs couches (multicouches) s'absorbent généralement à la chaleur inférieure à 20 kcal/mol [5]. L'interaction entre les molécules de soluté (matériau adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) fournie par une force électrostatique, comme un dipôle, une liaison hydrogène ou Van der Waals (faible intensité entre deux atomes ou molécules) [5]. L'adsorption physique est rapide et réversible.

3- Critères de distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Dans les expériences, deux types d'adsorption peuvent généralement être distingués. Mais dans certains cas, il est nécessaire de vérifier plusieurs normes en même temps pour parvenir à une conclusion.

a- Nature des forces :

L'adsorption physique est causée par la force d'interaction moléculaire. Lorsque les molécules au niveau de site d'adsorption solide sont rassemblées, la force d'interaction moléculaire provient de l'attraction entre le dipôle instantané et induit. Par conséquent, l'adsorption physique est appelée adsorption de van der Waals.

La chimisorption implique le réarrangement des électrons entre l'adsorbat et la surface solide. Leur interaction est le résultat de la formation de liaisons chimiques lorsque les électrons sont transférés. Les liaisons chimiques peuvent être des liaisons covalentes, des liaisons polaires ou des liaisons ioniques.

Tableau III.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [6]

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

b- La chaleur d'adsorption

En adsorption physique, la chaleur dégagée par mole de gaz adsorbé est généralement comprise entre 2 et 6 Kcal / mol, mais des valeurs allant jusqu'à 40 Kcal / mol peuvent être trouvées.

En adsorption chimique, la chaleur est rarement inférieure à 40 Kcal / mol. C'est des dizaines de kcal / mole. Cependant, des valeurs inférieures comparables à la chaleur d'adsorption physique peuvent être rencontrées. Cela est dû au concept d'adsorption endothermique.

c-Vitesse d'adsorption et de désorption

La physisorption s'établit rapidement car elle ne nécessite pas d'énergie d'activation

D'autre part, la chimisorption, comme de nombreux processus, nécessite une énergie d'activation pour ralentir le processus.

d-La réversibilité

Adsorption physique est complètement réversible et les cycles d'adsorption et de désorption se produisent alternativement sans changer la nature du matériau adsorbé.

L'adsorption chimique peut être réversible ou non irréversible, car les modifications chimiques de l'adsorbât au cours du processus de désorption prouvent son irréversibilité. On peut citer un exemple d'adsorption chimique de l'oxygène sur charbon actif, dans lequel la désorption se produit par un chauffage à haute température pour libérer de l'oxygène sous forme de CO ou de CO₂.

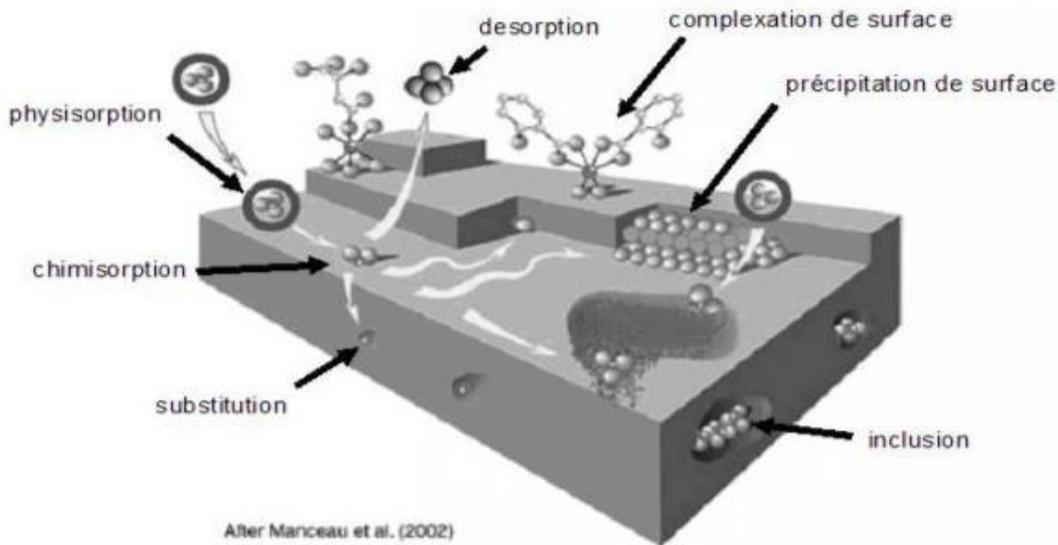


Figure III.1. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [7].

4- Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes:

- 1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe à celle située près de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire du matériau (transfert du soluté à travers le film liquide à la surface des grains).
- 3- Transfert intra-granulaire du matériau (transfert du matériau dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

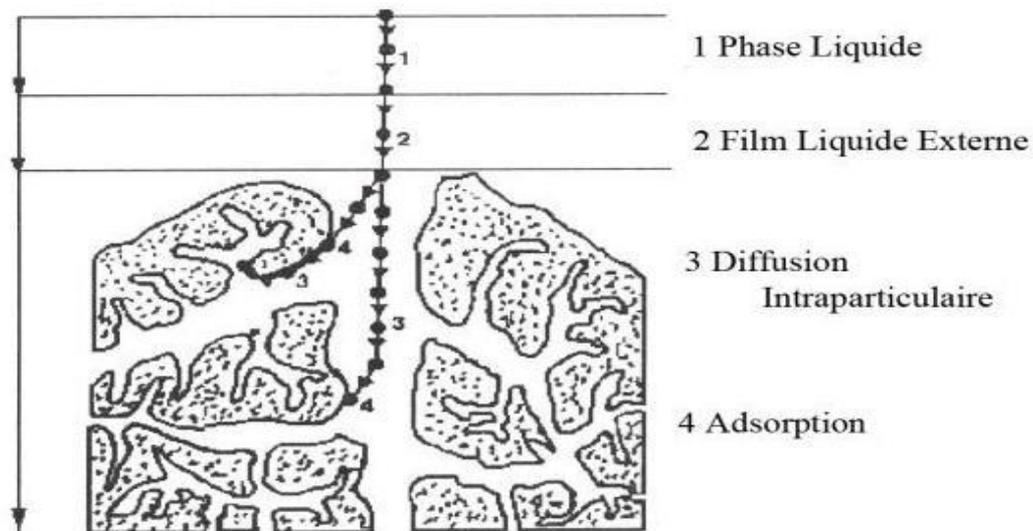


Figure III.2 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [8].

5-Aspect thermodynamique du processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent utilisées pour caractériser les adsorbants, mais s'il n'y a pas d'informations sur l'énergie impliquée, cette caractérisation est incomplète.

L'adsorption est un processus exothermique général, il se produit donc avec la libération de chaleur, ce qui conduit au chauffage des solides conduisant à une réduction de la quantité d'adsorption. Les changements de température sont généralement importants dans les processus d'adsorption industriels et peuvent être l'un des principaux facteurs de dégradation des performances.

- **Coefficient de partage:**

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour les substances adsorbées à faible concentration. Le coefficient de partage K_d est défini comme le rapport de la quantité fixée par gramme de solide à la masse résiduelle de soluté en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté avec l'adsorbant, qui peut s'exprimer par l'expression [9]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m} \quad (1)$$

Avec :

K_d : Coefficient de distribution (L/g)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmohotz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (3)$$

Cette relation permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (4)$$

Avec :

ΔH : Enthalpie (KJ/mol)

ΔS : Entropie (KJ/mol)

ΔG : Energie libre (KJ/mol)

R : Constante des gaz parfait (J/mol. °K)

T : T-empérature (°K)^{***}

Le graphe de LnK_d en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques H et S en fonction de l'ordonnée à l'origine et de la pente. Pour que l'adsorption soit efficace, l'énergie libre doit être négative. Une valeur positive d'enthalpie indique que le processus est endothermique et une valeur élevée ($\Delta H > 40 \text{ KJ/mol}$) indique que le comportement est chimique (adsorption chimique).

6- Classification des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La figure I-3 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

Type I:

L'isotherme s'appelle "Langmuir". Le type d'isotherme le plus simple est défini par Langmuir. La surface de l'adsorbant solide est assimilée dans de nombreux sites d'adsorption définis. Ces sites sont progressivement occupés par les composés adsorbables présents dans la solution jusqu'à ce qu'une monocouche se forme et occupe les sites disponibles du matériau adsorbant. Lorsque tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration de l'adsorbât dans la solution n'augmentera pas la capacité d'adsorption; la capacité d'adsorption maximale est atteinte. Il y a un plateau sur la courbe isotherme, indiquant que l'adsorbant est saturé.

Type II :

L'adsorption multicouche représente de nombreuses situations. Le point B est considéré comme atteignant la couche unique. Contrairement à l'isotherme décrit par Langmuir, dans ce cas, une fois la couche unique atteinte, si la concentration de l'adsorbât augmente, une nouvelle couche se formera sur la première couche adsorbée.

Type III : Des isothermes ont été observées lors de l'adsorption de certains gaz sur les solides.

L'énergie d'adsorption qu'il convertit est égale ou inférieure à l'énergie de liquéfaction du gaz (par exemple: azote adsorbé sur la glace).

TYPE IV et V :

Ces isothermes, comme le type III, ont été observées lors de l'adsorption du gaz sur le solide. Ces deux types d'isothermes reflètent le phénomène de condensation capillaire, qui provoque un retard ou une arrivée prématurée sur le plateau de saturation. Pendant le processus de désorption, l'isotherme peut être différent de l'isotherme d'adsorption, en raison de ces phénomènes retardés /

prématurés, qui sont provoqués par la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis). Figure I .3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

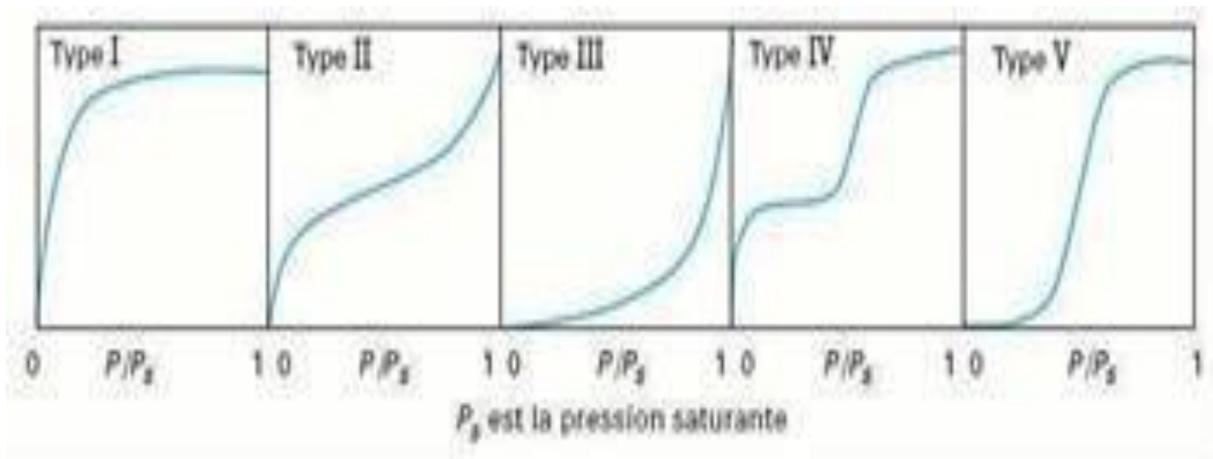


Figure III .3. Types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

7- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.

Plusieurs lois ont été proposées pour la recherche sur l'adsorption. Ils représentent la relation entre la quantité d'adsorption dans le solvant et la concentration de soluté à une température donnée. Ci-dessous, nous passerons en revue les principales lois utilisées.

• Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus couramment utilisé pour commenter les résultats trouvés lors de l'adsorption de composés organiques dans des solutions aqueuses. Nous résumons ses principales fonctions ci-dessous:

- * Les points d'adsorption sur la surface solide sont équivalents en énergie, une seule molécule peut être attachée à chaque site;
- * L'adsorption se produit en une seule couche;
- * Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

$$q_e = \frac{KbC}{1 + KC_{eq}} \quad (5)$$

- C_{eq} : Concentration à l'équilibre en mg/L
- q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant en mg/L
- K : Constante
- b : Capacité maximale d'adsorption en mg/g.
- Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L (Tableau I.1) défini par Ozcan [10].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \cdot C_0)}$$

Tableau III.2. Signification du facteur de séparation R_L

Valeur de R_L	Types de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

- **Isotherme de Freundlich**

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations

Suivantes :

$$q_e = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (07)$$

L'évaluation Freundlich est empirique mais souvent utile pour la description des données. Le tracé de $\log q_e$, en fonction de $\log C_{eq}$ donne une droite d'ordonnée à l'origine à l'origine la constante $\log K_f$ est un indicateur de la capacité d'adsorption et est égale à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1 ($\log C_{eq} = 0$), et de pente $1/n$

8. Facteurs influençant l'adsorption

8.1 Concentration

Il est généralement observé que lorsque la concentration dissoute est faible, la variation du taux d'absorption avec la concentration de la substance dissoute suit la loi de Freund. Nous notons que l'adsorption connaît généralement une valeur maximale, puis diminue jusqu'à une valeur négative.

8-2 Vitesse d'adsorption

Bien que l'adsorption physique de l'adsorbant solide au gaz ou à la vapeur soit très rapide, l'adsorption en phase liquide est plus lente. L'adsorption dans la phase liquide se produit généralement en introduisant l'adsorbant dans la solution sous forme de poudre pour le mélange. Séparez ensuite par filtration.

8-3 Nature d'adsorbant

L'adsorbant travaillant dans le milieu liquide agit d'abord à travers sa surface extérieure. Certains adsorbants ont un rôle spécifique caractérisé par la polarité de la surface externe, car la surface externe a une affinité pour l'eau et l'alcool. Les adsorbants polaires sont "hydrophiles", en revanche, les adsorbants non polaires sont souvent appelés "hydrophobes". Les adsorbants polymères et carbone sont des exemples d'adsorbants non polaires à faible affinité pour l'eau [11].

8-4 La nature de l'adsorbât

Selon la polarité de l'adsorbant et de l'adsorbât, le taux d'adsorption est différent. Plus la polarité de la substance est grande, plus son adsorption sur les surfaces non polaires est importante. La réduction de la concentration de l'adsorbât sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une grande quantité d'adsorbât à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

9- Cinétique d'adsorption

La cinétique chimique est une science qui traite de la manière (mécanisme) et de la vitesse des réactions chimiques. deux motivations principales pour étudier la cinétique :

- ❖ Prédire les facteurs qui peuvent influencer la vitesse : température, pression, concentration, présence d'un catalyseur.....
 - ❖ Relier la vitesse au « mécanisme » : une réaction dont nous écrivons l'équation stœchiométrique de manière globale, est en fait une succession de réactions élémentaires.
- Ces deux motivations relèvent de la cinétique proprement dite. A un niveau encore plus fin, on peut s'intéresser au mécanisme d'une réaction élémentaire.

9-1 Définition

Pour la mise en œuvre d'adsorbants dans des opérations industrielles basées sur des phénomènes d'adsorption, la cinétique d'adsorption présente un grand intérêt.

, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour améliorer un adsorbant et pour atteindre la cinétique la plus rapide possible [12].

En général le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide être divisé en trois étapes:

- Le transfert de masse externe : ce qui implique le transfert de l'adsorbat à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne : c'est la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

L'adsorption proprement dite : cette étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, l'étape de transfert de masse de la couche externe est une étape dans laquelle la couche externe contrôle la vitesse d'adsorption alors qu'en présence d'adsorbants poreux, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption. La cinétique de l'adsorption et de désorption sur un adsorbant poreux devenue un sujet important, dans le processus de séparation et purification [13,14].

9-2 Quelques modèles cinétiques

Dans ces modèles, différents modèles de recherche cinétique ont été utilisés pour étudier le processus du mécanisme d'adsorption.

9-2-a Modèle de Lagergren

Le pseudo-premier ordre [15,16] dont l'équation est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (8)$$

Dont :

q_e : la quantité du colorant adsorbée au temps d'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg.g^{-1})

K_1 : la constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1})

Le pseudo-deuxième ordre [17,18] dont l'équation de ce modèle est donnée par :

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \tag{9}$$

Dont :

K_2 : la constante de vitesse pseudo-2^{ème} ordre ($\text{g. mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

$h = K_2 \cdot q_e^2$: la vitesse initiale de diffusion ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

***Paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire [19]**

Le paramètre de vitesse de diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante :

$$q_t = K_{int}^{1/2} t + C \tag{10}$$

- C : ordonnée à l'origine
- K_{int} : la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire .

9-2-b Le modèle de Bangham [20]

$$\left(\frac{C_0}{C_0 - q_t \cdot m} \right) = \log \left(\frac{K_0 \cdot m}{2.303 \cdot V} \right) + \frac{\alpha}{\log t} \tag{11}$$

Avec :

C_0 : La concentration initiale de la solution (mg.L^{-1})

V : Le volume de la solution (mL)

q_t : La capacité d'adsorption (mg.g^{-1})

m : La masse de l'adsorbant (mg)

9-2-c Equation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes [28-30]. La forme linéaire de cette équation [21,22] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \quad (12)$$

Où :

α : le taux d'adsorption initiale en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$)
 $t_0 = 1/(\alpha \cdot \beta)$ en min.

Dans la littérature, l'adsorption à l'interface liquide / solide est une réaction locale

Dans les pores (adsorbants, échangeurs d'ions, catalyseurs, etc.) sont considérés

La cinétique comprend les trois étapes importantes suivantes, mais ne comprend pas

- La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite diffusion intra-particulaire;
- La réaction d'adsorption (et de désorption) dite réaction de surface.

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitant).

La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs [23, 24] ont

considéré que seules les diffusions de film externe et intra particulaire gouvernent la

cinétique d'adsorption. La désorption présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse,

quand elle a lieu significativement (K_L faible, $n > 1$). Les solutions dans la solution sont exclues, en particulier lors de l'agitation du système.

10- Conclusion

L'avantage de l'adsorption est qu'il peut être appliqué à divers traitements Polluants. La modélisation de l'isotherme d'adsorption permet de fournir des informations thermodynamiques sur la surface spécifique et la structure poreuse du matériau d'adsorption. L'objectif est de développer des matériaux avec une surface spécifique plus grande.

Références bibliographie

- [1] **Brahim Khalfaoui, Abdesslem Hassen Meniai, Rafael Borja; (1995)** “Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds”, J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 153-156.
- [2] **S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi. ; (2007)** Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes- Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen 187-192.
- [3] **N. Wibowo, L. Setyadi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. (2007)** ; Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. Journal of Hazardous Materials 146 237-242.
- [14] **M. Kosmulski. (2011)** ;The pH-dependent surface charging and points of zero charge. J. of colloid and interface science 353 1-15.
- [4] **A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya ; (2011)**. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. Journal of Saudi Chemical Society .
- [5] **Bouaziz A. 2009** ; Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique,
- [6] **MANCEAU, A; MARCUS, M.A; TAMURA, N; ,(2002)**. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Rev.Minera.Geoch, 49, P. 341-428
- [7] **BARKA, N. ,(2008)** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation supporté photocatalytique sur TiO₂. Thèse de doctorat.
- 8] **ATTOUTI, S. , (2013)** ;Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants. Thèse de Doctorat en Science.
- [9] **ÖZCAN, A; MINE ÖNCU, E; SAFA, ÖZCAN. , (2006)** Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. J. Colloid. Surf A, 277, p. 90-97.
- [10] **CHEN, H; ZHAO, J; DAI, G.(2011)**, Silkworm exuviae a new non-conventional and low-cost adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. . J. Hazard. Mater, 186, 320-327.

- [11] **ARIVOLI, S; ARIVOLI, M; THENKUZHALI, P; MARTIN DEVA, P.(2009)** Adsorption of rhodamine B by acid activated carbon-Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies the electronic. J. Chemi, p. 138-155.
- [12] **HEMA, M; MARTIN DEVA, P; (2009)** ; Adsorption of malachite green onto carbon prepared from borassus bark. J. Arabia. Scien. Engine, , p. 677-681.
- [13] **WANG, L; JIANG, Z; ZHAO, R; CONG, L; LI,Y; CHENGLU, Z.(2010)** ;Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientaleLinn: Equilibrium, kinetic and thermodynamical studies. Desal, 254 , p.-68-74.
- [14] **HWABAEK, M; OLAKITAN, C; IJAGBEMI, S-J; DONG, , (2007)** ; S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using Degreased coffee bean. J. Hazard. Mater, 176, 2010, p. 820-826.
- [15] **ONAL, Y.** Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green on to activated carbon. J. Hazard. Mater, 146 (1-2), p. 194-203.
- [16] **HAMEED, B.H; EL-KHAIARY, M.I. (2009)**, Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, J. Hazard. Mater, 159, p.574-579.
- [17] **AYYAPPAN, R; CARMALIN SOPHIA, A; SWAMINATHAN, K; SANDHYA, S. (2005)**
Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. J. Proc. Biochem, 40, , p.1293-1299.
- [18] **CHUN-WAI, W; JOHN, P.B; GUOHUA, C; GORDON, M. , (2014)** Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin. J. Enviro. Chemi Engin, 2, p. 689-707.
- [19] **FENG-CHIN, W; RU-LING, T; RUEZ-SHIN, J; (2009)** ; Characteristics of Elovich equation used for the analysis adsorption kinetics in dye-chitosan systems. J. Chemic. Engine, 150, , p.366-373.
- [20] **SUSHANTA, D; ARJUN, M; KRIVESHINI, P. ,(2014)**; Impact of process parameters on removal of congo red by graphene oxide from aqueous solution. J. Enviro. Chemic Engine, 2, p. 260-272.
- [21] **QIUJU, D; JIANKUN, S; YANHUI, L; XIAOXIA, Y; ; XIAOXIA, W; ZONGHUA, W; LINHUA, X. , (2014)** ; Highly enhanced adsorption of congo red onto graphene oxide/chitosan fibers by wet-chemical etching off silica nanoparticles. J. Chemic Engine, 245, p. 99-106.
- [22] **GRUNENWALD, A; KEYSER, C; SAUTEREAU, A.M; CRUBEZY, E; LUDES, B; DROUET, C. (2014)** ;Adsorption of DNA on biomimetic apatites : Toward the understanding of the role of bone and tooth mineral on the preservation of ancient DNA. J. Applie. Clay. Scien, 292, , p. 867-875.

[23] **McKay G. (1998).**, Application of surface diffusion model to the adsorption of dyes on bagasse pith, *Adsorption*, 4, 361-372

[24] **COOK D., Newcombe G. (2001).**, Sztajnbok. The application of PAC for MIB and Geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research*, 35 (5), 1325-1333

Parties II

Etude expérimental

Chapitre IV

Matériels et Méthodes de caractérisation

1. INTRODUCTION:

Dans ce chapitre, sont présentées les méthodes de caractérisation des matrices solides de charbon actif issu des déchets agroalimentaires à base de peau d'orange choisi comme adsorbant de colorant (RC), ainsi que le protocole expérimental de l'adsorption de ce colorant par le charbon actif.

Les méthodes d'études physico-chimiques utilisées pour déterminer la structure, la famille minéralogiques, la composition, et la texture de ces charbons actifs. On a fait appel à plusieurs techniques ; l'analyse chimique, BET, la spectroscopie IR.

2. Réactifs et produits utilisés :

Les réactifs et produits utilisés dans les différentes étapes de notre étude sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1: Les réactifs et produits utilisés

<i>Réactifs</i>	<i>Formules brute</i>	<i>Fournisseurs</i>
bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Riedel-de Hean
acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean
Rouge Congo	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	Biochem
Soude caustique	NaOH	Riedel-de Haën

3. Méthodologie expérimentale :

3.1. Principe

Dans le but de la valorisation des déchets agro-alimentaires, des supports abondants, moins coûteux et efficaces pour la rétention des colorants ont été testés. Cette présente étude a pour objectif de proposer un support naturel tel que l'écorce d'orange locale pour l'adsorption de colorant (Rouge Congo) à l'état brut et après avoir subi un traitement consistant en une activation chimique. Ceci a aussi permis d'évaluer l'influence de ce traitement sur les performances de ce procédé d'adsorption dans la dépollution des eaux usées des effluents industriels.

3.2. Origine des écorces d'orange :

Dans le monde, les oranges représentent environ 75% dans tous les agrumes, et l'Algérie peut être considérée comme un producteur, d'où les grandes quantités de peaux d'orange qui en résultent. Ceci a encouragé la valorisation de cette biomasse en tant qu'adsorbant pour l'élimination de rouge Congo dans ce travail. [1].

Généralement, l'écorce d'orange est constituée de la cellulose, de l'hémicellulose, des substances de pectine, des colorants de chlorophylle et d'autres composés à faible poids moléculaire comme le limonène, etc. [2].

La cellulose comprend des groupements fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle qui sont considérés comme accepteurs actifs pour les composés organiques et inorganiques. La modification chimique s'est avérée prometteuse en améliorant la capacité d'échange cationique due à l'augmentation des groupes fonctionnels d'hydroxyle et carboxyle [3].

Plusieurs chercheurs ont récemment utilisé les déchets agroalimentaires issus de peau d'orange comme adsorbant [4]. Ces études ont montré la performance et l'efficacité d'élimination des traces de polluants organiques ou inorganiques par les peaux ou les épiluchures d'orange. Le charbon actif commercial devrait être un adsorbant préférable pour l'élimination des polluants organiques de l'eau, mais son utilisation est limitée en raison des coûts assez élevés [5].

3.3. Préparation des matériaux

Les écorces de peau d'orange dans leur état brut ont été représentées dans la figure IV.1. Les matériaux ont été élaborés en vue de la réalisation des tests de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de cette présente étude. La préparation de ces matériaux à base des écorces comprend 4 étapes physiques: le séchage, le broyage, le lavage et enfin le tamisage.



Figure IV.1 : Les épiluchures d'orange à l'état brute

3.3.1. Le séchage :

Le séchage des matériaux a été effectué dans une étuve entre 50 et 60°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physico-chimiques des matériaux.

3.3.2. Le Broyage :

Le broyage a été réalisé afin d'avoir des matériaux homogènes en obtenant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm. La figure IV.2 montre des produits d'écorces d'orange broyés.



Figure IV.2 : Écorces d'orange après broyage

3.3.3. Lavage :

Le lavage a été réalisé en mettant en solution d'une quantité de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée durant 24 h à une vitesse de 300 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage. Après lavage, les produits obtenus ont été à nouveau séchés entre 50 et 60°C, jusqu'à l'obtention d'une biomasse constante.

3.3.4. Tamisage :

Le tamisage a été effectué afin d'avoir des tailles de particules des matériaux isolées mécaniquement à l'aide d'un tamis de type Retsch TEST SIEVE (BODY 316L MESH S-STEEL) made in Germany. La dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1, 0.5 et 0.315mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.315mm ont été considérés et testés pour la suite des expérimentations d'adsorption. Le produit obtenu est noté CB.

3.4. Activation chimique de matériaux :

Après l'opération du lavage et séchage, une quantité du matériau (support) est soumise à des traitements par activations chimiques.

➤ **Traitement par l'acide chlorhydrique (HCl)**

Pour ce traitement, 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de 150°C pendant 24 heures.

Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide chlorhydrique, avant de subir une filtration sur papier filtre. Le produit obtenu est immergé dans une solution de bicarbonate de sodium NaHCO_3 (1%) pendant une nuit afin d'éliminer la quantité d'acide chlorhydrique résiduaire. Finalement le produit obtenu est séché à une température modérée entre 40 et 60 °C jusqu'à un poids constant, prêt à être utilisé comme adsorbant. Le produit obtenu est noté CAC.

4. Méthodes de caractérisations des matériaux :

4.1. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat. Elle consiste en la mesure de l'absorption de différentes fréquences IR par un échantillon traversé par un faisceau IR. Le domaine infrarouge s'étend de 0,78 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,78 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 50 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (50 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) [6].

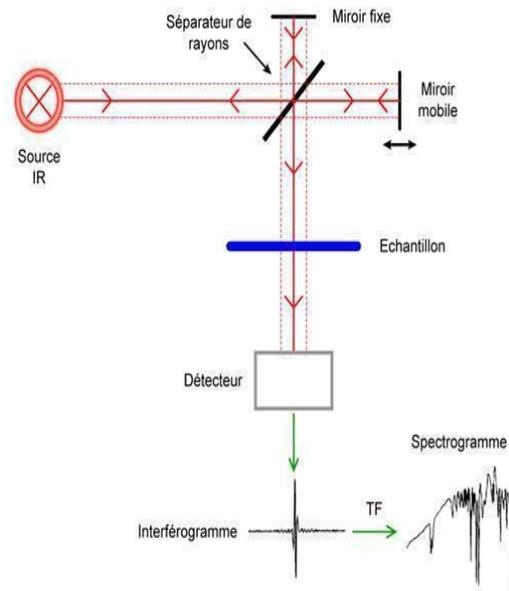


Figure IV.3 : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge [7].

4.1. a. Appareillage :

Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR de type «NICOLET 560 », sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (2/100 en poids).



Figure IV.4. Spectromètre infrarouge (IR)

4.1. b. Technique de préparation :

98 mg de KBr et 2 mg de nos matériaux sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une fine poudre. Celle-ci sera répartie uniformément dans un moule, puis pressé sous

vide et à environ 1 mbar afin d'éliminer les bulles d'air. Sous cette pression, le KBr devient visqueux et dissout les particules de l'échantillon. Pour la mesure la pastille de KBr sera attachée à un système de fixation puis mise dans le faisceau lumineux. Le spectre est alors enregistré directement sur imprimante grâce à une interface permettant la transformation du signal optique.

5. Adsorption de l'Azote A77K(BET) :

Basée sur l'adsorption et désorption d'une quantité bien précise de gaz inerte (N_2) à une température donnée sur le solide. La mesure se fait alors point par point de sorte à avoir une isotherme à la fin d'adsorption et désorption. Cette dernière ayant une forme spécifique est caractéristique de la taille des pores.

Cette technique nous permet alors de déterminer la surface spécifique, le volume poreux, le diamètre des pores et l'épaisseur des parois.

Les travaux de Brunauer, Emmett, et Teller par la collaboration de la théorie de Langmuir ont découvert une méthode dont on peut savoir la surface spécifique d'un matériau par la physisorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77 K), surnommée par l'abréviation de leur noms est dit BET.

➤ **Détermination de la surface spécifique, du volume poreux et le diamètre des pores :**

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode BET.

On définit la surface spécifique par l'aire totale d'un matériau .elle s'exprime en surface par masse et calculée à l'aide de l'équation :

$$P / [V (P - P_0)] = [1 / (V_m C)] + [(C - 1) / (V_m C)] P / P_0$$

Tel que :

P = pression d'équilibre.

P_0 = pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai.

V = volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P .

V_m = volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat.

Chapitre IV: Matériels et Méthodes Partie II- Etude expérimentale

C = constante caractéristique du système gaz – solide étudié l'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche : V_m .

Si le volume V_m est connu on peut obtenir la surface totale par la relation suivante :

$$S_{tot} = V_{ads} \cdot N_a \cdot A / M_{N_2}$$

Tel que :

S_{tot} : la surface totale.

V_{ads} : le volume adsorbé.

N_a : le nombre d'avogadro.

A : la surface de section.

M_{N_2} : la masse molaire d'azote.

On peut calculer la surface BET et le diamètre de pore par les relations suivantes :

$$S_{BET} = S_{tot} / m_{ech}$$

Tel que :

S_{BET} : la surface BET.

S_{tot} : la surface totale.

m_{ech} : la masse de l'échantillon.

$$D_p = C \cdot d_{100} \left(\frac{\rho \cdot V_{més0}}{1 + \rho \cdot V_{més0}} \right)^{1/2}$$

Tel que :

D_p = diamètre des pores.

$V_{més0}$ = Volume mésoporeux primaire.

ρ = densité des parois des pores ($2.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour les matériaux siliciques).

d_{100} = distance interreticulaire.

C = constante qui dépend de la géométrie des pores, égale à 1.213 pour une géométrie cylindrique



Figure IV.5. Analyseur de BET (surface spécifique)

6. Analyses physico – chimiques:

6.1. Matières sèches et humidité

La teneur en matière sèche et le taux d'humidité renseignent sur la masse réelle de matériau mise en contact avec les effluents. Ces paramètres ont été déterminés par pesée différentielle d'une quantité connue de matériau (5g), avant et après dessiccation à 105°C pendant 24 heures.

6.2. Matière volatile et teneur en cendres

La teneur en cendres et la matière volatile ont été évaluées par la détermination de la perte de masse, par combustion de (5g) de matériau à 550°C dans un four à moufle pendant 2 heures. Le calcul a été effectué par pesée différentielle entre la quantité de matière sèche initiale et de celle recueillie à la fin de l'opération de calcination.

6.3. pH d'équilibre

Le pH d'équilibre a été déterminé, en mettant 1 g de matériaux (0.315mm) en contact avec 100ml d'eau distillée (pH= 6.5±0.3). L'échantillon a été agité à 300 tr/min, pendant 24 heures. Les mesures du pH ont été effectuées toutes les 25 minutes à l'aide d'un pH-mètre de type BANTE INSTRUMENT mini d'électrode en verre combinée, jusqu'à l'équilibre. A terme des 24 h, le pH d'équilibre des échantillons a été de nouveau mesuré.

6.4. Détermination de pH_{pzc}

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle [8]. Nous avons utilisé la méthode classique qui consiste à ajouter une solution de 50 mL de chlorures de sodium (0,01 mol/L) dans des cellules thermostatées maintenues à 25°C, en ajustant le pH entre 2 et 12 par addition d'hydroxyde de sodium concentré (1 N) ou l'acide chlorhydrique (1 N). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 1 g de matériau. L'ensemble est laissé sous agitation magnétique pendant 48 heures. Le pH final a été

mesuré et tracé en fonction du pH initial. Tracé du pH final en fonction de pH initial et de la bissectrice et l'intersection des deux donne le pH_{pzc} [8,9].

7. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant Rouge Congo :

A. Préparation des solutions de colorant

Les solutions aqueuses du Rouge Congo ont été préparées en batch en dissolvant une quantité pré-calculée de RC (0.025 g) avec de l'eau désionisée dans les flacons volumétriques (500 mL). Les solutions mères ont été stockées dans l'obscurité à la température ambiante puis diluées aux concentrations désirées. Les expériences d'adsorption ont été conduites en mode discontinu utilisant un dispositif agitateur à bain thermostaté (à température contrôlée) avec une oscillation horizontale régulée (300 cps/mn), jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. Une dose connue du Charbon actif (CAC) 1 g/L à la concentration désirée en faisant varier le temps de contact de 0 à 180 min; les suspensions sont alors bien agitées. Au temps d'équilibre prédéterminé, la phase solide et la phase liquide sont séparées par centrifugation. Des échantillons de surnageant ont été prélevés et la concentration de RC résiduel en phase aqueuse a été analysée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à $\lambda = 407$ nm. Le pH de la solution de RC est mesurée par un pH mètre de type CRISON micro pH 2001. Les principaux paramètres déterminés au cours des tests de l'adsorption sont donc le temps de contact, le pH et la température.

L'efficacité du procédé est déterminée par l'évaluation de la concentration instantanée du colorant RC (C_t en mg/L) et par le calcul du rendement ($R\%$) d'élimination.

$$R\% = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (20)$$

La quantité du instantanée du colorant RC fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (21)$$

Où

- q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant.
- C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du instantanée du colorant RC (mg/L).
- V : le volume de la solution (L).

- m : la masse de l'adsorbant (g).

B. La méthode d'analyse du RC la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application comprise entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [10].

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [10].

B.1. Principe

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorption d'une solution pour différentes longueurs d'onde. Pour cela, passez à travers un faisceau de longueur d'onde sélectionnée à travers un réservoir contenant la solution à étudier (Fig. IV.7).

Les molécules de la solution absorbent plus ou moins de rayons lumineux et l'absorption de la longueur d'onde est définie [11].

La concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).L.C$$

$A(\lambda)$: Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction molaire [$\text{mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$]

L : est la longueur du trajet parcouru par le rayonnement dans la solution, ce qui correspond à l'une des dimension du récipient. Son unité est le **centimètre (cm)**

C : est la concentration de l'espèce chimique dissoute responsable de l'absorption du rayonnement, elle s'exprime en **mole par litre (mol.L^{-1})**

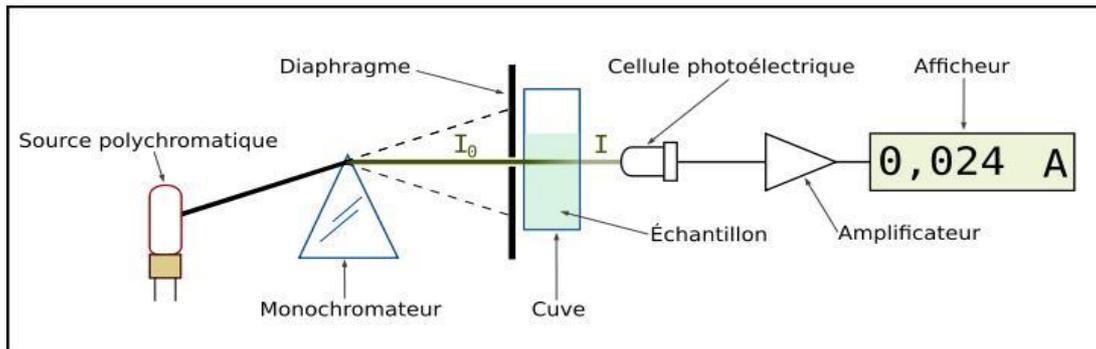


Figure IV.6. Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible [11].



Figure IV.7: Appareil de spectrophotomètre UV-Visible

B.2. Détermination La longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max})

Pour déterminer de la longueur d'onde maximale d'absorption ($\lambda_{max}= 407 \text{ nm}$), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 50 mg/L en colorant RC.

B.3. L'établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (50 mg/L) pour établir la courbe d'étalonnage. L'étalonnage à été réalisé avec des concentrations variant de 0 à 40 mg/L, La courbe d'étalonnage du B.M est donnée par la courbe de la Figure IV.8.

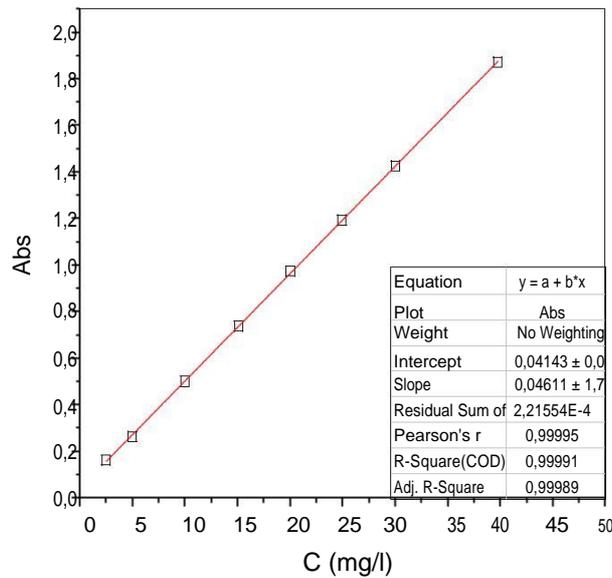


Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction des concentrations étalons du Rouge Congo est avec un coefficient de régression R2 qui est égal à 0.999. Ce résultat est considéré comme un bon ajustement linéaire, cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution de RC donnée (Ceq en mg/L).

8-Conclusion :

Cette étude a porté sur les caractérisations du charbon actif issu des déchets agroalimentaires à base de peau d'orange: la structure, la composition chimique et la nature de la surface (texture).

Les protocoles expérimentaux ont été présentés utilisant l'analyse spectrophotométrique. Les principaux paramètres déterminés au cours des tests de l'adsorption sont donc le temps de contact, le pH et la température.

ⁱ [1]. **Krim Abdelhamid.**(2019) ; Etude de l'adsorption du Bleu Brillant par des argiles (brute,sodée et pontée par le Fer).

[2]. **S. Nagy, P. Shaw, M.K. Veldhuis, (1977).** Citrus Science and Technology, vol. 1, The AVI Publishing Company, Inc., Westpor

[3]. t, CT, pp. 74–427

[3]. **Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao, (2008).**; “Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 317, 512–521

[4].**K.N. Ghimire, K. Inoue, H. Yamaguchi, K. Makino, T. Miyajima, (2003).** “Adsorptive separation of arsenate and arsenite anions from aqueous medium by using orange waste”, Water Res. 37, 4945–4953

[5]. **Baoliang Chen, Zaiming Chen, (2009).** “Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures”, Chemosphere 76, 127–133

[6]. **HAMEEDE.B;(2010).**valuation of papaya seed as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, J. Hazard. Mater, ,vol,162 ,p. 939-994

[7]. **R. T. CONLEY. ((1966).**Infrared Spectroscopy. Alin and Bacon Inc.,

[8]. **A. Zehhaf, (2012)** Studies of adsorption and adsorption of electro-toxic metals in the surface water on various adsorbents, PhD thesis, Applied Physical Chemistry, University of Mascara,.

[9]. **Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Brahmi, (2016) ;** Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, Desalination and Water Treatment **57** 20511–20519.

[10]. **Yahiaoui N.(2012).**, Mémoire de magister. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou,

[11]. **Benaissa A. ,(2011).**, thèse doctorat. Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif», Université Mentouri Constantine

Chapitre V

Résultats et discussion

1. Introduction

La contamination de l'environnement, en général et la contamination de l'eau en particulier par une pollution naturelle ou anthropiques, a suscité l'attention des chercheurs scientifiques sur le sujet de préoccupation croissante à l'échelle mondiale par la libération des composés organiques et inorganiques dans l'environnement, comme les métaux lourds, colorants, pesticides, phénols et etc [1]. Leur présence croissante dans l'eau, même à des faibles teneurs, modifie leur saveur, leur couleur et leur odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et représente un risque néfaste pour la flore et la faune. Parmi les composés organiques redoutés, les colorants [2,3]. Il est nécessaire de chercher des technologies efficaces pour éliminer ces colorants ou au moins arriver des concentrations très faibles dans les eaux usées des effluents industriels ou dans les eaux destinées à la consommation humaine. Dans cette présente étude, nous avons étudié un procédé distinct pour l'élimination de ces colorants par adsorption sur un charbon actif issu des déchets agroalimentaires à base des écorces de l'orange. Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus de caractérisation des matériaux ainsi que l'étude d'adsorption du colorant RC sont présentés et discutés. Une approche cinétique et un mécanisme d'adsorption proposé sont déterminés afin de corroborer les résultats expérimentaux obtenus.

2. Caractérisations physico – chimiques des matériaux (CB et CAC)

2.1. Teneur en cendres et humidité

Le tableau (V.1) présente quelques caractéristiques physiques des différents supports utilisés qui sont les écorces d'oranges brutes (CB), activées chimiquement (CAC). D'après le tableau ci-dessous. Il peut être constaté que le traitement par calcination a fait de diminuer les taux d'humidité de (8.943 à 6.502%) et pour le traitement par activation sera diminuer plus que (CAC) de (8.943 à 2.915%).

Tableau V.1 : L'humidité et teneur en cendre des différents solides étudiés

Matériaux	Humidité (%)	Teneur en cendre (%)
Ecorce d'orange brut (CB)	8.943	1.4214
Ecorce d'orange activée (CAC)	2.915	1.1203

Une étude a été faite par Kamsonlian et al montre une teneur en cendres du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude, et qui est de 3.10% [4].

2.2. Mesure texturale de la surface spécifique (Méthode BET) et pH_{pzc} :

La caractérisation texturale des matériaux a été effectuée à l'institut européen des Membranes à l'Université de Montpellier-France.

La surface spécifique des matériaux a été déterminée par analyse BET (physisorption de l'azote à 77 K) avec un coefficient de corrélation très important de l'ordre de 0,999. Elle nous informe sur la texture des différents matériaux et aussi la porosité. Cette méthode consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour la formation du mono moléculaire adsorbé sur la surface de deux solides. Rappelons que la texture d'un échantillon peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la forme de ses pores.

Le tableau V.2 regroupe les différentes caractéristiques de la texture de deux matériaux préparées (CB et CAC). Les volumes microporeux et mésoporeux déduits à partir des données des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sont calculés respectivement, selon les méthodes de Dubinin-Radushkevich (DR) et Barrett, Joyner et Halenda (BJH). Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode utilisée à cette fin est celle de BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951) [5]. Qui permet de déterminer les volumes et surfaces cumulées par les pores dont les largeurs sont comprises entre 17 Å et 3000 Å (mésopores et macropores) pendant l'adsorption du N₂. La présence des micropores est observée à partir des isothermes d'adsorption et de la surface spécifique.

La figure V.1 présente respectivement les isothermes d'adsorption-désorption des biosorbants (CB et CAC). Ces isothermes ont montré une courbe de type II typique qui présente

une boucle d'hystérésis H1 (l'hystérésis de type H1 est associée à des matériaux poreux présentant une distribution étroite de pores cylindriques relativement uniformes) dans la gamme de pression relative de 0,80 à 1,0, ce qui indique que CB et CAC sont des matériaux poreux avec des méso pores et des macropores.

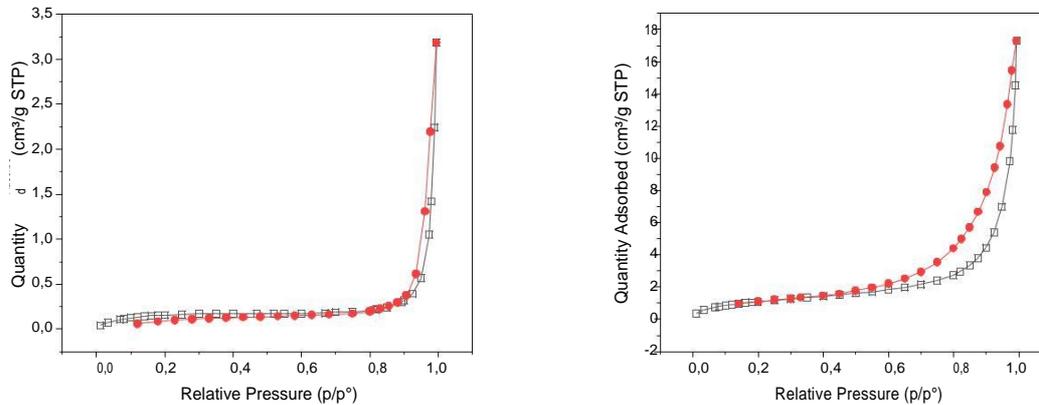


Figure V.1 : Les isothermes d'adsorption-désorption des biosorbants (CB et CAC).

Les résultats obtenus montrent que l'activation chimique a permis d'augmenter significativement la surface spécifique de (CAC), mais la surface spécifique de matériaux reste faible en comparaison avec les charbons actifs commerciaux. Ceci est cohérent avec ce qui a été mentionné dans la littérature, concernant le faible développement de la structure poreuse des biosorbants par rapport à celle des charbons actifs [6].

D'après ces résultats, nous remarquons que le charbon activé chimiquement (CAC) a un large éventail de surface qui varie de 2,6096 m²/g pour CB à 10,677 m²/g pour CAC.

Il est important de signaler, qu'une surface spécifique élevée permettrait d'améliorer la capacité d'adsorption des gaz, des ions métalliques et des composés organiques [7]. Il a été remarqué, également, une croissance concernant le volume poreux de 0,001627 cm³/g pour CB à 0,015219 cm³/g pour CAC. Par ailleurs, l'activation acide attaque profondément la structure des charbons bruts. Cette activation permet l'augmentation de la surface spécifique et l'abaissement de la capacité d'échange cationique et la génération des sites actifs d'adsorption [6].

Tableau V.2: Surfaces spécifiques des différents solides

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	Volume des mésopores V_{meso} (BJH) (cm^3/g)	Volume total des Pores (cm^3/g)	largeur moyenne des pores (nm) (BET)	largeur moyenne des pores (BJH) (nm)
CB	2,6096	0,004843	0,001627	10,677	53,7831
CAC	10,8004	0,026881	0,015219	14,139	25,5125

Kamsonlian et Coll. ont déterminé des valeurs de la surface spécifique des peaux d'oranges est $1.856 m^2/g$, en utilisant la méthode de BET [4]. Cette dernière valeur est comparable et proche à celle obtenue dans cette étude et qui est de $2.6302 m^2/g$ pour les CB.

2.3. Composition chimique élémentaire

D'après la littérature, les pourcentages massiques de la composition chimique disponible sur la surface des écorces d'orange sont montrés dans le tableau (V.3).

Il est observé que les pourcentages de carbone et d'oxygène sont les plus élevées, ce qui confirme la nature organique et acide de ce matériau.

Tableau V.3 Les principaux composés élémentaires de la peau d'orange brute d'après la littérature.

(%)	C	O	N	H	K	Na	Si	Al	Ca	Mg
(OB)	30.12	44.12	1.0	5.4	13.02	1.30	1.12	1.34	0.4	3.30
	[9]	[9]	[8]	[8]	[9]	[9]	[9]	[9]	[9]	[9]

2.4. Point de charge nulle (pH_{pzc})

Le tableau (V.3) résume les mesures de pH d'équilibre effectuées sur les suspensions des matériaux avec de l'eau distillée ainsi que leur point de charge nulle (pH_{pzc}).

Le pH d'équilibre de l'écorce d'orange à l'état brut est de 4.64 donc le pH est acide. Le traitement chimique avec l'acide chlorhydrique de peau d'orange a fait diminuer le pH d'équilibre de 4.64 à 3.67.

Le point de charges nulles pH_{pzc} est un paramètre qui détermine le pH correspond pour lequel la surface du matériau présente une charge nulle [10]. Les écorces d'orange ont une surface de caractère acide qui a augmenté avec le traitement acide subi où le pH_{pzc} a diminué de 4.87 pour CB à 4.62 pour CAC. Pour des pH supérieurs au pH_{pzc} , la surface du matériau est chargée négativement. Comme les pH sont inférieurs au pH_{pzc} la surface du matériau est chargée positivement [10].

Tableau V.3 : Comparaison entre le pH_{pzc} et le pH d'équilibre

Matériau	OB	OA	T(C°)
$pH_{pzc} (\pm 0.2)$	4.87	4.62	28±2
$pH_{equi} (\pm 0.2)$	4.64	3.67	

2.5. Spectroscopie IRTF:

En vue d'une analyse plus complète des groupements fonctionnels de la surface du charbon actif issu des écorces d'oranges, leurs structures ont été remarquées par la technique de spectroscopie infrarouge.

Les spectres IR des matériaux biosorbants utilisés dans notre étude (CB, CAC) sont illustrés dans les la figure V.2.

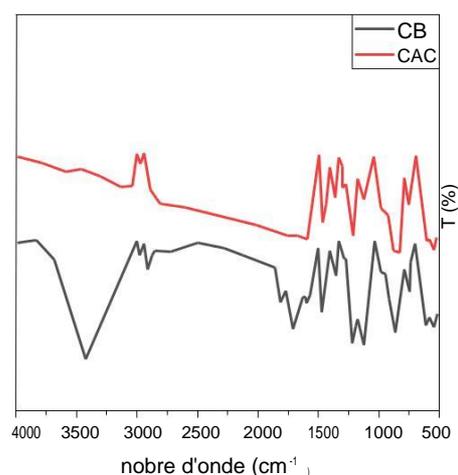


Figure V.2. Spectre IRTF des matériaux biosorbants (CB et CAC)

La superposition des spectres IR indique une distribution des pics presque similaire pour les deux matériaux à l'exception de la bande située à 3400cm^{-1} qui fait la différence entre les deux matériaux à l'état brut et traité. Les bandes d'absorption (CB) qui s'étalent entre $2941\text{-}2880\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations d'élongation C-H aliphatique ($\text{Csp}^3\text{-H}$ aliphatique) et restent inchangées dans le spectre de CAC après l'activation chimique. Les bandes d'absorption situées dans l'intervalle $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, avec un pic intense à 1745 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation C=O. Autour de 1630 cm^{-1} , ce sont les liaisons N-H d'une amine ou amide. Des bandes caractéristiques des vibrations d'élongation C-O d'un ester, éther, acide carboxylique ou alcool apparaissent entre $1463\text{ et }1044\text{ cm}^{-1}$. Les mêmes bandes ont été rapportées par Khormaei et Coll. [11]. Les bandes observées et localisées à $762\text{ et }665\text{ cm}^{-1}$ peuvent être dues à la déformation des liaisons C-H aromatiques di- substitués ou tri -substitués où le carbone est hybridé sp^2 ($\text{Csp}^2\text{-H}$ aromatique). Les bandes enregistrées à $663\text{ et }510\text{ cm}^{-1}$ sont résultantes des vibrations d'élongation de liaison C-Br.

3. Application à l'adsorption du colorant RC par CAC

3.1. Effet du temps de contact

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole suivant :

0,01g de biosorbant dans 10 mL de solution du RC à pH initial de concentration initiale

50mg/L. La figure V.3 représente la variation de la capacité d'adsorption (q_e) en fonction du temps de contact. Les résultats indiquent que l'équilibre est rapidement atteint après seulement 30 minutes de contact avec des vitesses d'adsorption de Rouge Congo assez importantes avant de diminuer tendant vers la saturation (palier d'équilibre). Ceci peut être expliqué par le fait de gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevée au début de la mise en contact des phases solides et liquides [9].

L'élimination rapide de colorant a une importance pratique significative, car ceci facilitera l'utilisation de masses réduites d'adsorbant, et assurera donc l'efficacité et l'économie du procédé. Ainsi, le maximum d'adsorption est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 34.14 mg/g et avec un pourcentage plus de 90 %. Ceci peut être dû à la disponibilité d'une plus grande surface de CAC. L'acidité de la surface du matériau biosorbant joue un rôle très important dans ce phénomène, car l'activation des écorces d'orange par l'acide augmente les sites des groupements fonctionnels carboxyle et lactones ce qui est confirmé par la mesure du pH de biosorbant CAC [12].

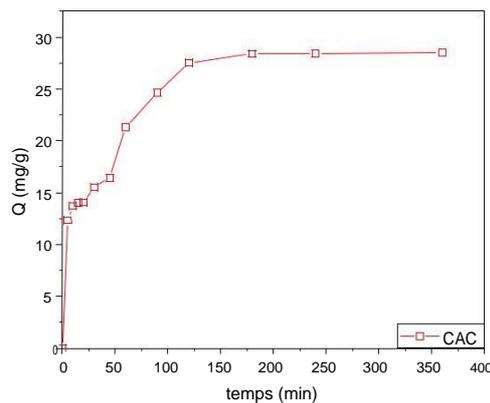


Figure V.3. L'effet du temps de contact sur la rétention de RC par biosorbant CAC : $C_0 = 50$ mg/L, $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $V_a = 300$ tr/min, $\text{pH} = 6.56 \pm 0.3$; $m(\text{CAC}) = 1$ g/L

3.2. Effet du pH du milieu :

Le pH a une influence très importante et remarquable sur le procédé d'adsorption du colorant Rouge Congo dans les solutions aqueuses, car il affecte convenablement la charge de la surface de l'adsorbant ainsi que la nature de l'adsorbat.

Pour évaluer l'effet du pH sur l'adsorption du RC sur CAC, nous avons menés une série d'échantillons du RC (50 mg/L) à différent pH compris entre 2 et 10 sous agitation constante pendant 30 min.

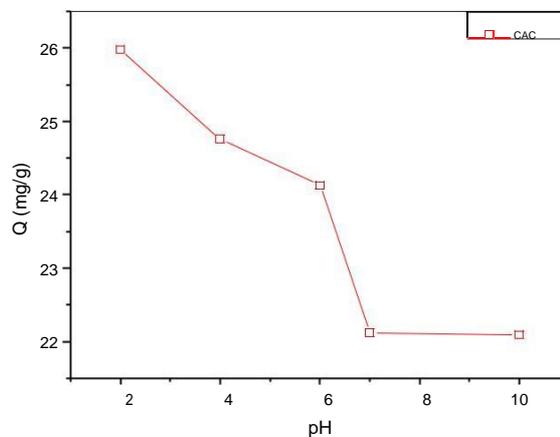


Figure V.4. Effet de la température sur la rétention de RC par biosorbant CAC: $C_0=50$ mg/L $V_a = 300$ tr/min, $T=22$ °C, m (CAC) =1g/L, $t = 30$ min.

D'après la figure V.4, il est observé que le pH a un effet non négligeable sur la rétention du Rouge Congo. L'adsorption du RC est plus marquante dans un milieu acide. La capacité d'adsorption est maximum à un pH=2, puis elle commence à diminuer considérablement pour le pH basique à partir de ce pH. Le Rouge Congo est un colorant anionique qui porte la charge négative. Ainsi, en milieu acide et le pH est inférieur au pH_{PZC} , la surface du matériau est chargée positivement et le nombre des H^+ est plus important dans ce milieu, donc les sites vacants de biosorbants vont être occupés par ces cations, et les molécules de rouge Congo vont être adsorbées par les sites positifs du matériau. Par ailleurs, dans le domaine des pH basiques et le pH est supérieur au pH_{PZC} , le pourcentage d'adsorption diminue car une charge négative prédomine au niveau de la surface de ce biosorbant, entraînant une forte répulsion entre le colorant et la surface de ce matériaux, cela est du à la compétition des ions OH^- présents dans la solution [13].

3.3. Effet de la température

Pour étudier l'effet de la température sur l'adsorption du RC, une série d'expériences a été menée à diverses températures comprises entre 20 °C et 60 °C. Les autres paramètres expérimentaux sont préalablement optimisés : dose de biosorbant m (CAC) = 1g/L, temps de contact = 30 min et pH du milieu = 6,56. Les diagrammes correspondants sont représentés sur la figure V.5.

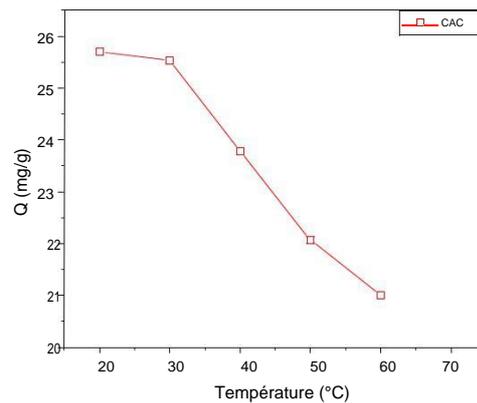


Figure V.5. Effet de la température sur la rétention de RC par biosorbant CAC:

$C_0=50$ mg/L , $V_a = 300$ tr/min, $pH=6.56\pm 0.3$, m (CAC) = 1g/L, $t = 30$ min.

3.4. Etude cinétique d'adsorption

L'influence du temps d'agitation sur l'adsorption du RC sur CAC est une étape très intéressante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

La forme linéaire du pseudo-premier [Eq. (1)], modèles de pseudo-second ordre [Eq. (2)] les modèles Elovich [Eq. (3) et la diffusion intraparticulaire [Eq. (4)] est représenté dans les équations suivantes [14,15].

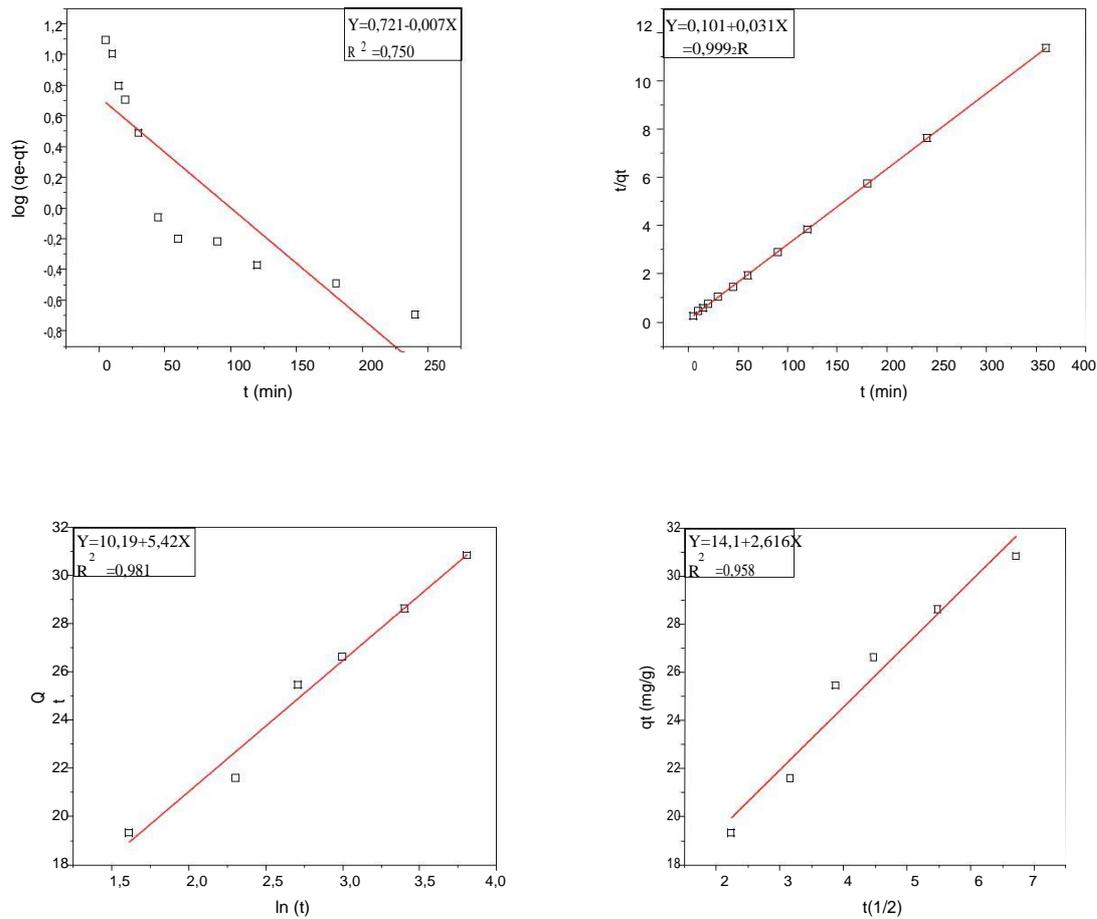


Figure V.6 : Modèles cinétiques pour l’adsorption du RC par CAC : (a) Pseudo-premier ordre, (b) Pseudo-second ordre, (c) Elovich, et (d) Diffusion intraparticulaire.

En se basant sur le tableau IV.3, nous observons que le modèle du pseudo-premier ordre d’adsorption du colorant VM représente la valeur de coefficient de corrélation $R^2 = 0.75$.

Cette valeur confirme que ce modèle n’est pas valide pour déterminer l’adsorption de ce colorant par le charbon actif issu de l’écorce d’orange CAC. Le coefficient de régression est plus élevé obtenu dans le cas de cinétique du second ordre égal à 0,999. En outre, la valeur expérimentale de la quantité adsorbée à l’équilibre est proche de la valeur calculée à partir des équations cinétiques du second ordre. En outre, Les résultats obtenus montrent que l’adsorption du RC suit le modèle de diffusion intraparticulaire ($R^2 > 0,95$).

Le modèle Elovich décrit les mécanismes d’adsorption par chimisorption pour les systèmes à surfaces hétérogènes [16]. Les résultats ont représenté ce modèle par une droite linéaire, avec une valeur de coefficient de corrélation $R^2 = 0,981$. Ce modèle suggère le dépôt hétérogène des

Chapitre V : Résultats et Discussion Partie II- Etude expérimentale

molécules de colorant RC à la surface charbon activé chimiquement CAC en présence de sites des groupements fonctionnels carboxyle et lactones.

Tableau V.5. Paramètres identifiés par les quatre modèles cinétiques évalués

Model	Pseudo-1er Ordre			Pseudo-2me Ordre			Diffusion intraparticule			Elovich		
	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (g/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2	K_a (mg/g.min ^{1/2})	C (mg/g)	R^2	α (mg/g.min ²)	β (g/mg)	R^2
31.69	0.007	5.26	0.75	0.307	32.25	0.999	2.616	14.1	0.958	13.67	0.184	0.981

3.5. Mécanisme d'adsorption du colorant RC par CAC :

La capacité d'adsorption évaluée des composés chimiques organiques sur le CAC ne peut être simple et elle dépend principalement la nature de la liaison adsorbant/adsorbât. Diverses interactions entre le biosorbant CAC et les colorants ont été proposées [17]. Généralement, il existe plusieurs types d'interactions : l'interaction hydrophobe, la liaison hydrogène, l'accepteur et donneur d'électrons π - π , les interactions électrostatiques et covalentes ainsi que les forces de van der Waals qui sont responsables de la biosorption du colorant organique RC sur les CAC de la fixation du colorant RC sur la surface de CAC [17]. La surface ne pouvait pas être le seul facteur pour évaluer la capacité d'adsorption de CAC. Aussi il existe une paroi latérale de CAC qui est hautement hydrophobe et les rend très riches en électrons π pour les carbones sp^2 . Comme montré sur la figure V.7. Le Rouge Congo peut former des interactions hydrophobes avec la paroi latérale de CAC par couplage d'électrons π - π . L'interaction π - π implique spécifiquement entre système π conjugué de CAC et les cycles C = C ou benzène des molécules du RC.

Par conséquent, l'attraction électrostatique favorise l'adsorption du RC par le CAC. Les groupes fonctionnels nouvellement formés tels que -COOH et -OH sont les principaux groupes contribuant à la formation de liaisons hydrogène entre le CAC et les molécules du RC [18]. Une représentation schématique du mécanisme proposé de l'adsorption du RC par CAC est présentée à la figure V.7.

6-Conclusion :

La rétention du Rouge Congo sur charbon actif issu des déchets agroalimentaire à base des écorces d'orange, l'influence de certains paramètres a été étudiée et discutée.

Cette étude montre que ce matériau utilisé CAC peut éliminer ce colorant en solution aqueuse. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.
- Le taux d'adsorption dépend du pH du milieu.
- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée, on suggère que,
- L'élimination du RC est un processus exothermique.

- ⁱ [1]. **Sami Guiza et Mohamed Bagane ; (2013)** ;Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des Sciences de l'Eau*, 26(1) 39-51
- [2]. **I. Feddal, A. Ramdani, S. Taleb,(2014)**; E.M. Gaigneaux, N. Batis, N. Ghaffour, Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay, *Desalination and Water Treatment* 52 2654–2661.
- [3]. **H.S. Shin, J.K.(2006); Lee.** Performance evaluation of electrocoagulation and electrodewatering system for reduction of water content in sewage sludge.*Korean J.Chem. Eng*, 23(2) 188-193.
- [4]. **Suantak Kamsonlian, S. Suresh, C.B. Majumder and S. Chand,(2011)**; “Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism”, *International Journal of Science Technology &Management*, Vol. 2 Issue 4, December .
- [5]. **Barrett E.P., Joyner L.G., and Halenda P.P.** 1951. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American chemical society*, 73: 373. 380
- [6].**AHMED, A.A., B.H. HAMEED (2010)**. Fixed bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, 175, 298-303
- [7]. **Stupp S. I. and Ciegler G. W. 1992.** Organoapatites materials for artificial bone. I. Sunthesis and microstructure. *J. Biomed Mater Res* 26: 169 – 83
- [8]. **Xiaomin Li, Yanru Tang, Xiuju Cao, Dandan Lu, Fang Luo, Wenjing Shao,(2008)**“Preparation and evaluation of orange peel cellulose adsorbents for effective removal of cadmium, zinc, cobalt and nickel, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects* 317, 512–521 .
- [9]. **Suantak Kamsonlian, S. Suresh, C.B. Majumder and S. Chand,(2011)** “Characterization of banana and orange peels: biosorption mechanism”, *International Journal of Science Technology & Management*, Vol. 2 Issue 4, December .
- [10].**Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Brahmi, (2016)** Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 20511–20519
- [11].**M. Khormaei, B. Nasernejed, M. Edrisi, T. Eslamzadeh,(2007)**; “Copper bio sorption from aqueous solution by Sour orange residu”, *Journal of Hazardous Material* 149, 269 –274

[12].KHALFAOUI AMEL, (2012) ;Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, En vue de l'obtention DU DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCEDES, UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE,.

[13]. Aoumria Ouldoumna, Laurence Reinert, Nouredine Benderdouche, Benaouda Bestani, Laurent Duclaux, (2013) ; Characterization and application of three novel biosorbents “Eucalyptus globulus, Cynara cardunculus, and Prunus cerasifera” to dye removal, Desalination and Water Treatment 51 3527–3538.

[14].Hayat Herbache, Amina Ramdani, Asmaa Maghni, Zoubida Taleb, Safia Taleb, Emilia Morallon & Rachid Br ahmi .;(2020) ; Removal of o-Cresol from aqueous solution using Algerian Na-Clay as adsorbent, [Desalination and Water adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling](#), *Revue canadienne de chimie*, , 98(2): 79-89 [Treatment](#) Volume 57, [Issue 43](#).

[15]. Amina Ramdani, Zoubida Taleb, Abdelkrim Guendouzi, Abdelkader Kadeche, Hayat Herbache, Asmaa Mostefai, Safia Taleb, and Andre Deratani,(2020); Mechanism study of metal ion adsorption on porous hydroxyapatite: experiments and modeling, *Revue canadienne de chimie*, , 98(2): 79-89.

[16]. Amina Ramdani, Zoubida Taleb, Abdelkrim Guendouzi, Abdelkader Kadeche, Hayat Herbache, Asmaa Mostefai, Safia Taleb, and Andre Deratani, Mechanism study of metal ion.

[17].Abdul Ghaffar and Muhammad Naeem Younis,(2015); Interaction and thermodynamics of methylene blue adsorption on oxidized multi-walled carbon nanotubes, *Green Process Synth* ; 4: 209–217.

[18]. Ahmad, R.; Kumar, R. (2010) ; Conducting polyaniline/iron oxide composite: a novel adsorbent for the removal of amido black 10B. *J. Chem. Eng. Data*. **55**(9), 3489–3493

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de chercher une technique simple et efficace pour réduire la pollution des eaux usées des industries textiles riches en colorants et aboutir à un niveau acceptable par les normes pour une meilleure utilisation. Dans cette optique, Le but est d'évaluer sur la rétention d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) en présence d'un charbon actif issu des déchets agroalimentaires locaux (l'écorce d'orange).

L'utilisation de ce matériau biosorbant montre un grand potentiel pour l'élimination du colorant RC, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau (orange) qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure et de la texture de la phase solide, les supports proposés (les écorces d'orange brutes et activées chimiquement CB et CAC) ont été caractérisés par différentes méthodes physicochimiques telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la fluorescence X, la détermination de l'aire spécifique et de la taille des pores (BET), la mesure de l'humidité, teneur en cendres, et enfin, le point de zéro charge (pHpzc) et pH d'équilibre .

L'utilisation de ce matériau biosorbant montre un grand potentiel pour l'élimination du colorant RC, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau (orange) qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que :

- Il apparait que les propriétés de l'écorce d'orange sont sensiblement affectées par l'activation chimique.
- Le maximum d'adsorption du RC est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 34.14 mg/g et avec un pourcentage plus de 90 % au bout de 25 minutes.
- L'étude de la cinétique d'adsorption a révélé que la cinétique apparente d'adsorption est d'ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire.
- L'acidité et la basicité du milieu affecte largement le processus d'adsorption. En effet pour des pH acides, l'adsorption augmente avec l'acidité. Elle atteint son maximum à pH 2 puis décroît modérément pour des pH basiques.
- L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée. Donc, nous pouvons conclure que l'élimination du RC est un processus exothermique.

Conclusion générale

Enfin, Il ressort de ces résultats obtenus que le charbon actif issu des déchets agroalimentaires locaux (l'écorce d'orange) est un matériau naturel efficace et alternatif pour la décoloration d'une solution synthétique de ce polluant organique : le RC, présent largement dans les effluents industriels.

قشور البرتقال التي تمت دراستها في هذه الدراسة هي موارد وفيرة متاحة محليًا بتكلفة منخفضة. تهدف هذه الدراسة إلى توضيح استعادة مخلفات الفاكهة هذه واستخدامها في معالجة النفايات السائلة المحملة بالملوثات (الملونات). ويلاحظ أن التنشيط الكيميائي لقشور البرتقال يزيد من تركيز المجموعات الوظيفية للكاربوكسيل واللاكتون مما يؤدي إلى امتزاز جيد. تمت دراسة تأثير بعض المعايير التجريبية التي تؤثر على عملية الامتزاز. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن الاحتفاظ بالصبغة بواسطة ماص حيوي CAC سريع جدًا حيث يتم الوصول إلى التوازن بعد 30 دقيقة. يتم الوصول إلى الحد الأقصى من امتصاص RC مع قدرة امتصاص تبلغ 34.14 ملغم / جم ونسبة تزيد عن 90 % بعد 30 دقيقة. تتبع حركيات الامتزاز نموذج الترتيب الثاني الزائف 2 جيدًا مع انتشار داخل الجسيمات. يعتمد معدل الامتصاص على الرقم الهيدروجيني للوسط. يؤدي رفع درجة الحرارة إلى تقليل الكمية الممتصة ، مما يعني أن إزالة RC هي عملية طاردة للحرارة. في الختام ، هذا الماص الحيوي من النفايات الغذائية الزراعية المحلية (قشر البرتقال) هو مادة طبيعية فعالة وبديلة لتغيير لون مياه الصرف من النفايات السائلة.

الكلمات المفتاحية : قشر البرتقال ، ماص حيوي ، أحمر الكونغو ، الامتزاز ، المياه الملوثة.

Résumé

Les écorces d'orange étudiées dans le cadre de cette étude constituent des ressources abondantes et localement disponibles à faible coût. Cette étude a pour objectif d'illustrer la valorisation de ces déchets de fruits et leur utilisation pour le traitement d'effluents chargés en polluants (colorants). Il est observé que l'activation chimique des écorces d'orange augmente la concentration des groupements fonctionnels carboxyles et lactones qui résultent une bonne adsorption. L'effet de quelques paramètres expérimentaux influençant le processus d'adsorption a été étudié. Les résultats obtenus ont montré que la rétention du colorant par le biosorbant CAC est très rapide où l'équilibre est atteint au bout de 25 minutes. Le maximum d'adsorption du RC est atteint avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 34.14 mg/g et avec un pourcentage plus de 90 %. La cinétique d'adsorption suit bien le modèle pseudo-second ordre 2 avec une diffusion intraparticulaire. Le taux d'adsorption dépend du pH du milieu. L'élévation de la température diminue la quantité adsorbée, impliquant que l'élimination du RC est un processus exothermique. En conclusion, ce biosorbant issu des déchets agroalimentaires locaux (l'écorce d'orange) est un matériau naturel efficace et alternatif pour la décoloration des eaux usées des effluents textiles

Mots clés : Écorce d'orange, Biosorbant, Rouge Congo, Adsorption, Eau usée.

Abstract

The orange peels studied in this study are abundant resources locally available at low cost. The objective of this study is to illustrate the recovery of this fruit waste and its use for the treatment of effluents loaded with pollutants (colorings). It is observed that the chemical activation of the orange peels increases the concentration of the carboxyl and lactone functional groups which result in good adsorption. The effect of some experimental parameters influencing the adsorption process has been studied. The results obtained have shown that the retention of the dye by the biosorbent CAC is very rapid where equilibrium is reached after 25 minutes. The maximum absorption of RC is reached with an absorption capacity of the order of 34.14 mg / g and with a percentage of more than 90% after 25 minutes. The kinetics of adsorption follows the pseudo-second order model 2 well with an intraparticle diffusion. The absorption rate depends on the pH of the medium. Raising the temperature decreases the amount adsorbed, implying that removing RC is an exothermic process. In conclusion, this biosorbent from local agrifood waste (orange peel) is an effective and alternative natural material for discolouring wastewater from textile effluents.

Keywords: Orange peel, Biosorbent, Congo Red, Adsorption, Wastewater