

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université MOULAY Tahar, Saida



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

N° d'Ordre

Etude de l'optimisation d'adsorption d'un colorant organique sur charbon actif préparé. Etude expérimentale et modélisation

Présenté par :

- M^{elle} : KHELIFA Aicha
- M^{elle} : TOUIL Zahira

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Présidente

M^{me}. RAMDANI Amina

Pr Univ MT Saida

Examinateur

Mr. KAID M'hamed

Pr Univ MT Saida

Rapporteur

Mr. MEDJAHED Baghdad

MCA Univ MT Saida

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

En tout premier lieu, je remercie le bon DIEU, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs années d'études :

A ma chère mère : maman, ton amour et tes conseils n'ont servi de guide toutes ces années. Cette œuvre est avant tout la vôtre. Que Dieu te garde et te donne longue vie pour que tu puisses bénéficier d'avantage les fruits de tant d'années de tes sacrifices.

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, Pour m'avoir soutenu moralement et matériellement jusqu'à ce jour, pour son amour, et ses encouragements, à toi mon père. Que ce travail, soit pour vous, un témoignage symbolique de ma profonde affection et tendresse. Que grand Dieu le tout puissant te préserve et t'accorde santé, longue vie et bonheur éternel.

A ma seule et unique sœur, ma confidente « AMRA ».

A mes deux frères « IMAD et ALLAA » pour leur appui et encourage

A ma famille KHELIFA au sens large et à tout mon entourage

A notre cher Docteur DJAAFRI, merci pour vos conseils et vos encouragements, je vous souhaite de tous mes vœux de réussite pour la suite de votre carrière, bonne continuation.

A tous mes collègues et amis, pour les meilleurs souvenirs que nous avons partagés ensemble.

KHELIFA AICHA

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A l'homme, mon précieux offre du dieu, qui doit ma vie, ma réussite et tout mon respect : mon cher père

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse ma chère mère qui n'a pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu protège mes parents et leur offre la banne santé et le bonheur.

A mes chères sœurs Asmaa ; Karima ; Amel et Abir .

A mon mari Azeddine qui ma soutenu, que Dieu le protège pour moi .

Je dédie mon travail à l'âme de ma chère grand-mère.

A mes oncles et toute ma famille.

A mes potes Aicha, Asmaa et Houria.

Touil Zahira

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.

Nous remercions d'abord le bon Dieu tout puissant qui nous a donné la santé, le courage, la force de résister et la volonté d'accomplir ce travail.

*Nous remercions profondément notre rapporteur monsieur **Dr. Baghdad Medjahed**, avec qui nous avons eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Nous lui adressons notre gratitude pour ses conseils, encouragement et amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration.*

*Nous remercions professeur **Ramdani Amina** d'avoir accepté de présider le jury de notre soutenance. Nos remerciements au professeur **Kaid M'hamed**, pour l'intérêt qu'il apporté à notre travail en acceptant de l'examiner.*

*Un grand merci est destiné à **Dr. Ikhou Djamila** pour l'aide surtout dans le domaine expérimentale, un grand merci pour sa disponibilité permanente et ses encouragements.*

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

CA : Charbon préparé par les pelures de pommes de terre

CA-H : Charbon préparé activé par H₃PO₄

K₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

K₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

m : masse de l'adsorbant

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

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

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

R : Rendement d'adsorption.

R² : Coefficient de corrélation

V : volume de la solution

λ : la longueur d'onde

DRX : Diffraction des rayons X

IRTF : infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	5
2	Caractéristiques des principaux adsorbants	14
3	Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC	24
4	Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	34
5	Récapitulatif des réactifs utilisés	41
6	Caractéristiques physico-chimiques des deux colorants Rhodamine B et Fuchsine	47
7	Niveaux et variables du plan factoriel	54
8	Valeurs de l'indice d'iode, de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique des matériaux	58
9	Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants Rhodamine B et Fuchsine	62
10	Constantes de Langmuir et de Freundlich	66
11	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques	69
12	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rhodamine B	70
13	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken	72

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Illustration du phénomène d'adsorption	2
2	Illustration schématique d'adsorption physique et chimique	5
3	Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure	9
4	Modèle d'adsorption en monocouche	12
5	Diagramme schématique de la préparation du charbon actif	22
6	Charbon actif en poudre	23
7	Charbon actif en grain	23
8	Charbon Active extrudé	24
9	Schématisation de la structure du charbon actif	24
10	Exemple de colorant Azoïque	29
11	Structure du colorant indigoïdes	29
12	Structure d'anthraquinoniques	30
13	Structure de la xanthine	30
14	Exemple de colorant nitré	30
15	Structure de Colorant acide	31
16	Structure de Colorant basique	31
17	Exemple de Colorant de cuve	32
18	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	40
19	Domaine de variation du facteur	42
20	Représentation graphique de l'espace expérimental	42
21	Surface de réponse	43
22	Structure chimique deux colorants	47
23	Pelures de pomme de terre	48
24	Spectre IRTF des échantillons à base de charbon active préparé	56
25	Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par H_3PO_4	57
26	Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B	58
27	Courbe d'étalonnage du colorant Fuchsine	58
28	Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction du temps d'agitation	59

29	Cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la Rhodamine B sur CA-H	60
30	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption de la Fuchsine sur CA-H	61
31	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la Rhodamine B	62
32	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de la Fuchsine	62
33	Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v pour les deux colorants	63
34	Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de la concentration initiale	65
35	Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de C_e	65
36	Evolution la quantité adsorbée du colorant Fuchsine en fonction de C_e	65
37	Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Rhodamine B sur CA-H	66
38	Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Fuchsine sur CA-H	66
39	Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Rhodamine B sur CA-H	66
40	Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Fuchsine sur CA-H	66
41	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	67
42	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Cas de la Rhodamine B)	69
43	Surfaces des réponses estimées, $X_3 = 0$	72
44	Surfaces des réponses estimées, $X_2 = 0$	73
45	Surfaces des réponses estimées, $X_1 = 0$	73

Résumé

Ce travail porte sur la valorisation d'un charbon actif préparé à partir de la pelure des pommes de terre pour l'élimination de deux colorants la Rhodamine B et la Fuchsine par adsorption.

Les capacités d'adsorption trouvées expérimentalement des deux colorants aux temps d'équilibre sur le charbon actif préparé et activé par l'acide phosphorique (CA-H) sont de l'ordre 273.60 mg/g et 168.56 mg/g respectivement pour les colorants Rhodamine B et Fuchsine. Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ce type de charbon actif dans le traitement des eaux notamment en qui concerne l'élimination de micropolluants (colorants et pesticides). L'application des formes linéaires des lois des isothermes d'adsorption a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser processus d'adsorption. L'étude thermodynamique a permis de déduire que le processus d'adsorption étudié est spontané et que le processus est endothermique.

Une étude d'optimisation d'adsorption du colorant Rhodamine B a été réalisée par la suite en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déduire les effets individuels des paramètres étudiés ainsi que leurs effets combinés.

Mots clés : Charbon actif , Adsorption, Rhodamine B, Fuchsine, Optimisation

Abstrat

This work focuses on the valorization of an activated carbon prepared from the peel of potatoes for the elimination of two dyes Rhodamine B and Fuchsin by adsorption. The experimentally found adsorption capacities of the two dyes at equilibrium times on the activated carbon prepared and activated by phosphoric acid (CA-H) are of the order of 273.60 mg/g and 168.56 mg/g respectively for the dyes Rhodamine B and Fuchsin. These values are high enough and can justify the use of this type of activated carbon in water treatment, particularly with regard to the elimination of micropollutants (dyes and pesticides). The application of the linear forms of the adsorption isotherm laws has made it possible to verify that the Langmuir model is the most adequate for modeling the adsorption process. The thermodynamic study made it possible to deduce that the adsorption process studied is spontaneous and that the process is endothermic.

A study to optimize the adsorption of the Rhodamine B dye was carried using the design of experiments methodology in order to deduce the individual effects of the parameters studied as well as their combined effects.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Rhodamine B, Fuchsin, optimization

ملخص

يتعلق هذا العمل بتثمين الكربون المنشط المحضر من قشر البطاطا لتخلص من صبغتين عن طريق الامتزاز Rhodamine B و Fuchsin .

تبلغ ساعات الامتزاز التيتم العثور عليها تجريبيا للصبغتين بأوقات التوازن على الكربون المحضر و المنشط بواسطة حمض الفوسفوريك 168.56 مغ/غ و 273.60 مع/غ على التوالي بالنسبة الصناعية Rhodamine B , Fuchsin للملونات

هذه القيم عالية بما يكفي ويمكن أن تبرر استخدام هذا النوع من الكربون المنشط في معالجة المياه، لاسيما فيما يتعلق بالتخلص من الملوثات الدقيقة (الملونات والمبيدات). أتاح تطبيق الأشكال الخطية لقوانين مساواة الامتزاز التحقق من أن نموذج لانجمير هو الأنسب لنمذجة عملية الامتزاز. أتاحت الدراسة الديناميكية الحرارية استنتاج أن عملية الامتزاز المدروسة تلقائية وأن العملية ماصة للحرارة

ثم أجريت دراسة لتحسين امتصاص الملون الصناعي رودامين ب باستخدام منهجية تصميم التجار بمنأجل .استنتاج التأثيرات الفردية للعوامل المدروسة بالإضافة إلى أثارها المجمعة

الكلمات المفتاحية: الكربون النشط، الامتزاز، رودامين ب ، فوشين ، التصميم التجريبي

Sommaire

Introduction Générale	1
<i>Chapitre I : Généralités sur l'adsorption</i>	
I.1 Introduction	3
I.2 Description générale du phénomène d'adsorption	3
I.3 Types d'adsorption	4
I.4 Mécanisme d'adsorption	6
I.5 Facteurs influençant sur l'adsorption	7
I.6 Isothermes d'adsorption	9
I.7 Modélisation des isothermes d'adsorption	11
I.8 Cinétique d'adsorption	13
I.9 Types d'adsorbants	14
I.10 Application d'adsorption	16
Références	17
<i>Chapitre II : Notions théoriques sur les charbons actifs</i>	
II.1 Introduction	21
II.2 Elaboration des charbons actifs	21
II.3 Description et propriétés des charbons actifs	22
II.4. Applications des charbons actifs	25
Références	26
<i>Chapitre III : Notions théoriques sur les colorants</i>	
III.1 Introduction	28
III.2 Généralités et définitions	28
III.3 Classification des colorants	30
III.4 Utilisations des colorants	33
III.5 Toxicité des colorants	34
III.6 Procédés de traitement des colorants	35
Références	37
<i>Chapitre IV : Plans d'expérience</i>	
IV.1 Introduction	39
IV.2 Choix de la stratégie expérimentale	39
IV.3 Choix de la matrice d'expériences	39
IV.4 Notion d'espace expérimentale	41
IV.5 Notion de la surface de réponse	41
Références	42
<i>Partie expérimentale</i>	
1 Introduction	46
2 Appareils et réactifs utilisés	46
3 Préparation du charbon actif	47
4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	49

5 Détermination expérimentale de la surface spécifique	49
6 Méthode de dosage	51
7 Réalisation de l'adsorption	52
8 Etude cinétique	53
9 Effet du rapport m/v	53
10 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	53
11 Etude de l'effet de la température	53
12 Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	54
<i>Partie résultats et discussions</i>	
Introduction	56
I. Caractérisation	56
I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)	56
I.2 Analyse de la surface spécifique	57
II Etude expérimentale d'adsorption des colorants utilisés	58
II.1 Etablissement des courbes d'étalonnages	58
II.2 Etude cinétique	59
II.2.1 Effet du temps d'agitation	59
II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
II.3 Effet du rapport m/v	63
II.4 Effet de la concentration initiale du colorant	63
II.5 Etude thermodynamique	67
II.5.1 Effet de la température	67
II.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	68
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	69
III.1 Présentation des résultats	69
III.2 Résolution de la matrice	71
III.3 Optimisation des variables	73
Références bibliographiques	74
Conclusion générale	

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels. Les rejets industriels résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de colorants, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y'a lieu de citer les procédés d'adsorption, de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse et les procédés membranaires

Le processus d'absorption avec les charbons actifs peut constituer une alternative simple et économique pour le traitement physico-chimique conventionnel. L'utilisation des charbons actifs comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface d'échange développée par ce matériau qui leur confère un haut pouvoir adsorbant.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but d'étudier le processus d'élimination de deux colorants la Rhodamine B et la Fuchsine par adsorption sur charbons actifs.

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique sur l'adsorption, les charbons actifs ainsi que sur les colorants.

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils utilisés dans ce travail.

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

L'étude est finalisée par une conclusion générale où les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Chapitre I

Généralités sur l'adsorption

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption est l'une des technologies les plus importantes aujourd'hui et est utilisé pour la décontamination et le raffinage dans divers domaines tels que le pétrole, la pétrochimie, l'industrie chimique, l'environnement et l'industrie pharmaceutique [1]. Ce chapitre fournit des informations générales sur l'adsorption, définit plus clairement la signification de ce processus et décrit sa cinétique, ses propriétés et les facteurs qui influencent l'adsorption.

I.2 Description générale du phénomène d'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier une condensation de gaz à la surface et d'une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces des adsorbants. Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système. Il s'agit toujours d'un phénomène fêbrile. En étudiant l'équilibre d'adsorption, il est possible de déterminer le degré maximal de séparation que l'on peut obtenir dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse d'approche de l'équilibre fait l'objet de l'étude cinétique d'adsorption. Cela dépend de la vitesse à laquelle les composants du mélange séparé se diffusent dans l'adsorbant et le liquide [2].

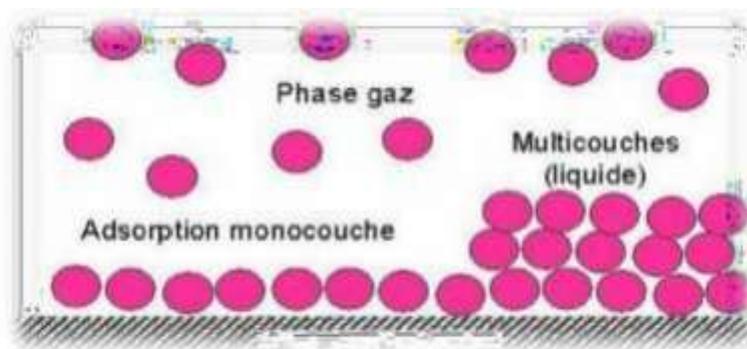


Figure 1: Illustration du phénomène d'adsorption.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.3 Types d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être décomposé en deux types à savoir la physisorption et la chimisorption.

a) Adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la Surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (liaison de type électrostatique). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile (c à d que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) et une absence de spécificité.
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.
- Elle peut se faire en monocouche ou en multicouche.
- Elle se fait sans modification de la structure moléculaire.
- Elle est favorisée par un abaissement de température.

b) Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption qui résulte des forces de liaison de nature chimique (liaison de valence), nettement supérieures aux forces de Van der Waals, avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se caractérise par:

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité cela veut dire que la désorption est nulle ou très difficile.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.
- Elle se fait juste en monocouche (car la formation de liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de formation de multicouches [3]).

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

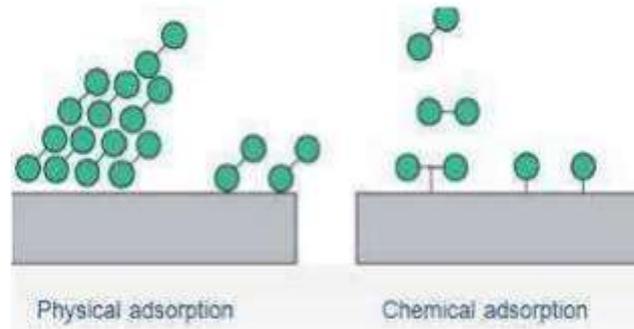


Figure 2: Illustration schématique d'adsorption physique et chimique.

Le tableau ci-dessous présente les principales caractéristiques ainsi que la différence entre adsorption physique et chimique

Tableau 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption peut se faire en quatre étapes différentes [4] :

- a) **la diffusion externe:** La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant (également appelée transfert de masse externe) correspond au mouvement des particules depuis la phase liquide (liquide, gaz) du dissous près de la surface externe.
- b) **La diffusion interne :** Par « diffusion dans les particules », on entend ici diffusion de l'adsorbant dans les pores ou transfert de masse dans les pores. molécules liquides pénètrent dans les pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté. Cette étape se produit dans la phase liquide contenue dans les pores.
- c) **La diffusion de surface:** Ou « Réaction d'adsorption-désorption » correspond à la fixation des solutés sur toute la surface des pores de l'adsorbant.
- d) **L'adsorption :** Le processus d'adsorption se fait au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

L'adsorption est le transfert de la phase liquide ou gazeuse contenant l'adsorbat vers la phase solide (adsorbant) [4]. Pour une meilleure certification et quantification de la rétention Nous nous concentrerons sur le phénomène au niveau moléculaire. Sur la base de la nature des liaisons chimiques adsorbant adsorbat, quatre mécanismes principaux peuvent se présenter [5].

❖ Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme n'affecte que les produits sous forme cationique. C'est l'interaction entre une molécule et un groupement ionisé ou facilement ionisable.

❖ Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent avoir de nombreuses fonctions (oxygénation, hydroxyle...) en surface qui peuvent interagir par des liaisons hydrogène. Il existe un groupe complémentaire de molécules adsorbées, dans ce cas il existe une compétition importante avec les molécules d'eau sur ces sites d'adsorption.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

❖ Adsorption par les forces de Van der Waals

La force de Van der Waals est l'attraction gravitationnelle d'un dipôle faible qui agit sur de courtes distances. Ces effets seront ajoutés à d'autres types dont les interactions sont plus fortes. Pour les molécules non ioniques et non polaires, la participation au stockage n'est pas importante. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

❖ Rétenition hydrophobe

Ce type de mécanisme est spécifiquement lié aux composés non ioniques et non polaires. Il existe deux hypothèses possibles :

- Proposition d'un mécanisme d'adsorption hydrophobe qui ne dépend pas de la valeur du pH [6]. Les molécules des produits apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques. Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a pas de compétition avec les molécules d'eau.
- La seconde hypothèse concerne le fait qu'on assimile ce processus à une partition [7,4].

I.5 Facteurs influençant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs qui sont les suivants:

a- Nature de l'adsorbat :

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous. Les propriétés suivantes de l'adsorbat doivent être considérées :

- 1) *Solubilité* : Selon la loi de Lundenius, "moins une substance est soluble dans le solvant, meilleure est l'adsorption". Selon la loi de Traube, l'adsorption à partir de solutions aqueuses augmente lorsqu'elle passe à travers une série d'homologues.
- 2) *Polarité* : Les solides polaires adsorbent généralement préférentiellement d'autres corps polaires. Les solides non polaires, en revanche, adsorbent préférentiellement des substances non polaires, et leur affinité pour le substrat augmente avec le poids moléculaire de l'adsorbant [8].
- 3) *Type d'adsorbat* : Pour une bonne adsorption, il doit d'abord y avoir une affinité entre le soluté (l'adsorbat) et le solide (l'adsorbant).

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

b- Nature d'adsorbant

Le choix d'adsorbant doit tenir compte aux critères suivants ::

- 1) *Surface spécifique* : La dépendance du taux d'adsorption aux dimensions de la surface extérieure des particules est fondamentale pour l'utilisation du charbon actif. Cette surface totale peut être augmentée en broyant la masse solide et en augmentant encore sa porosité totale [9].
- 2) *Porosité*: La taille de la molécule doit être inférieure au diamètre des pores de l'adsorbant. Cela permet à la molécule de diffuser rapidement dans le volume poreux et d'atteindre le site d'adsorption [10]
- 3) *Types d'adsorbants* : Les adsorbants peuvent être classés comme suit : Adsorbants apolaires avec une plus grande affinité pour les substances apolaires (carbone, graphite, talc, etc.) et adsorbants polaires, dans ce cas, l'adsorption est sélective. Parmi ces adsorbants polaires figurent le gel de silice et diverses argiles [11].
- 4) *Masse de l'adsorbant* : La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût généralement élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide-solide optimal est recommandé.

c- Température

La température a deux effets principaux sur le processus d'adsorption. L'augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules d'adsorbant [12]. L'augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la température indique que l'adsorption est endothermique

d- PH

Le pH est un facteur important dans la recherche sur l'adsorption car il peut affecter la structure des adsorbants et des adsorbats, ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine de l'eau à traiter et du mode de traitement (coagulation, agglomération, oxydation, etc.) [13]. Par conséquent, il est nécessaire de connaître l'impact de la variation du pH sur le taux d'adsorption.

e- Concentration du soluté :

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration initiale dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas toujours proportionnel. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale,

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

I.6 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente la quantité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (Q_e) En fonction de la concentration en phase liquide à l'équilibre (C_e). Pour l'UICPA Montre cinq types d'isothermes pour l'adsorption de molécules en phase gazeuse. [14] en ont répertorié quatre pour l'adsorption de molécules en phase liquide. C'est une isotherme de type S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) et ses symptômes sont les suivants : Il est illustré à la Figure 3.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

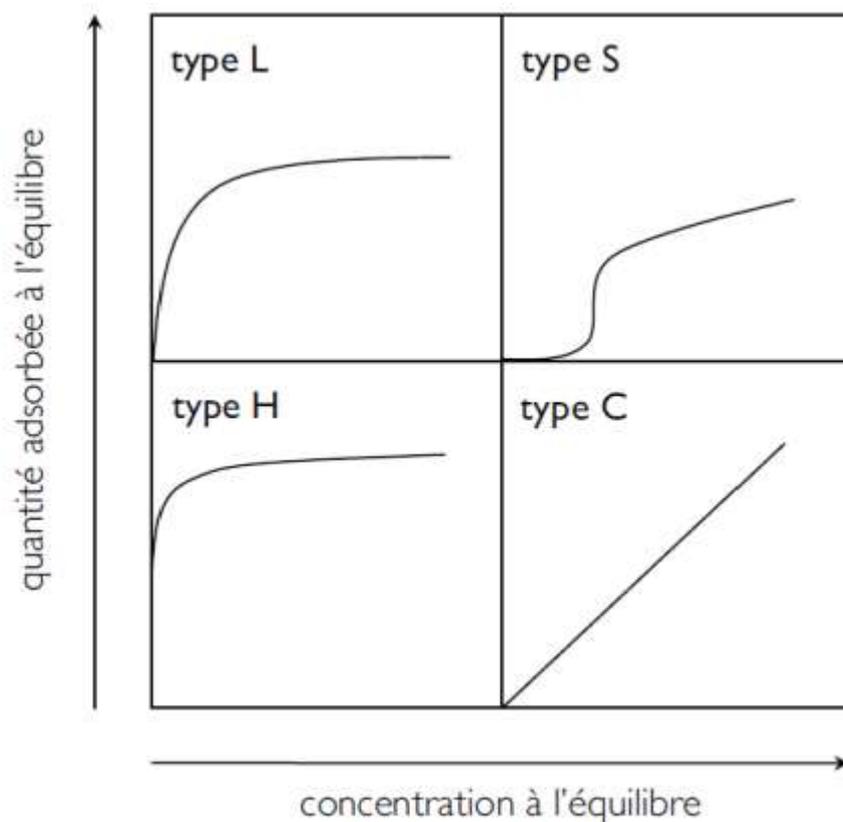


Figure 3 : Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin Redushkevich, Temkin, Frumkin,.... etc.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

qe est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés, qe a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté C0 et la concentration finale du soluté C.

La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre Qe est donnée par l'équation suivante [16].

$$q_e = \frac{v \cdot (C_0 - C_e)}{m} \quad (01)$$

Avec :

qe: quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

C0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

Ce : concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

V : volume de la solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller) [17].

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [18].

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [18].

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [18].

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [18].

I.7 Modélisation des isothermes d'adsorption

Il existe un grand nombre d'équations mathématiques qui permettent de modéliser les isothermes d'adsorption. La littérature montre que dans la plupart des cas, les modèles les plus adaptés sont les modèles de Langmuir et de Freundlich[19].

a) Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes:

- L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini d'adsorbant (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre espèces adsorbées).
- Il est applicable à l'adsorption mono-moléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

La forme non linéaire de l'équation de Langmuir est donnée par :

$$q_e = q_m b C_e / (1 + b C_e) \quad (2)$$

Avec :

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

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

q_m : La capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : La constante d'équilibre de Langmuir, liée à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme ($b.C_e$) peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé.

La relation de Langmuir devient :

$$q_e = (q_m b C_e) \quad (3)$$

Des développements de l'équation de Langmuir ont conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi les cinq formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées [20] :

$$1/q_e = 1/q_m + 1/q_m b C_e \quad (4)$$

$$C_e/q_e = 1/q_m b + C_e/q_m \quad (5)$$

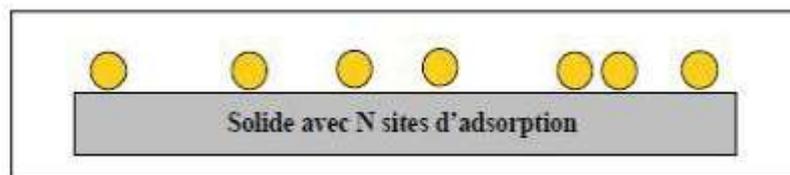


Figure 4 : Modèle d'adsorption en monocouche.

b) Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est la suivante:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Où :

q_e : la quantité d'adsorbat adsorbé (mg/g) à l'équilibre.

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

K_F et n : les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Cette formule a été exploitée sous sa forme linéaire [21]:

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (7)$$

I.8 Cinétique d'adsorption

Deux modèles simplifiés de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles on retient :

a) *Modèle de pseudo premier ordre*

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par Lagergren[22] :

$$dq_t/dt = K_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Où :

q_e : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité de colorant adsorbée par un gramme de solide à temps t (mg/g)

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

L'intégration de l'équation, et pour les conditions aux limites $t=0$ à t et de 0 à q_t donne

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - (K_1 / 2.303)t \quad (9)$$

b) *Modèle du pseudo-deuxième ordre*

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante [23]:

$$dq_t/dt = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

K_2 est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{Min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation donne :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K_2 t \quad (11)$$

Des réarrangements conduisent à plusieurs autres formes linéaires suivantes [24] :

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \left[\frac{1}{K_2(q_e)^2} \right] \quad (12)$$

I.9 Types d'adsorbants

Il existe différents adsorbants qui sont soit des adsorbants naturels soit artificiels : argile, charbon actif, gel de silice, chitosane, zéolithes, oxydes métalliques et complexes métalliques organiques...etc.

a) Les adsorbants industriels

Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m²/g et pouvant même atteindre des valeurs de l'ordre du millier de m²/g. Les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les zéolithes, les alumines et les argiles activées.

Les caractéristiques physiques de ces adsorbants sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 2 : Caractéristiques des principaux adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Zéolithes	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Charbon actifs	400 à 2000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600

- **Les zéolithes** : ont la particularité d'avoir une structure cristalline avec des micropores réguliers avec une taille uniforme[26, 29]. Cette structure cristalline est une séquence du tétraèdre de SiO₄ et AlO₄. La structure ionique affecte généralement les propriétés d'adsorption. L'aluminium a une grande affinité pour l'eau et les autres molécules polaires.
- **Le gel de silice** est obtenu par réaction avec de la silice par réaction avec une solution de silicate de sodium avec des minéraux (soufre ou acide chlorhydrique) [28]. Sa surface polaire est destinée au groupe hydroxyle. Les principales utilisations de ce type d'adsorbants sont : séchage, séparation des composés aromatiques, traitement du gaz naturel[28, 30].

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- **Les charbons actifs** sont des adsorbants largement utilisés industriellement [25,28]. Ils sont obtenus à partir de divers matériaux carbonés tels que le bois et le charbon de bois par un processus de carbonatation suivi d'une activation à haute température. La surface du charbon actif est essentiellement non polaire. Le matériau adsorbe préférentiellement les composés organiques non polaires ou faiblement polaires. Ils ne sont impliqués dans aucune adsorption sélective particulière. Ils sont souvent utilisés pour la récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures et la séparation de nombreux composés. Les charbons actifs sont caractérisés par leur grande surface spécifique.
- **Argile activée** : L'argile présente un domaine de distribution granulométrique contenant des particules minérales de granulométrie inférieure à 2 microns ($<2 \mu\text{m}$) [31]. L'argile est un aluminosilicate. Les argiles activées sont des produits naturels préparées pour avoir de meilleures propriétés absorbantes.
- **Les alumines activées**: Les alumines activées sont obtenues par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, loyalement glacés et hydrophiles. Ils sont caractérisés par une surface spécifique de l'ordre de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [32]

b) Adsorbant naturel (bio adsorbant)

L'utilisation des bio adsorbants peu coûteux ou sans valeur commerciale pour éliminer les matières organiques des solutions aqueuses a prouvé qu'ils peuvent concurrencer les adsorbants traditionnels coûteux [33]. A ce titre, on peut citer : la pulpe d'olive traitée [34], la fougère des arbres [35], les fibres des palmiers [36], le kudzu [37], le bois ou encore la sciure de bois [38,39], déchets de thé [40].

I.10 Applications d'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on peut citer :

- ✓ Le séchage, purification et désodorisation de l'air et des gaz;

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- ✓ Le raffinage des produits pétroliers;
- ✓ La catalyse de contact;
- ✓ La récupération des solvants volatils exemple de l'alcool dans le processus de fermentation;
- ✓ Décoloration liquide;
- ✓ Chromatographie en phase gazeuse [41].

Il concerne l'élimination de deux familles de composés mal ou non biodégradables :

- Les composés aromatiques relativement volatils et bien adsorbés, dans la mesure où la température de l'eau est située très dessous de leur température d'ébullition.
- Les composés à masse molaire élevée, les composés d'addition chlorés, phosphorés, ou même nitrés, et les hydrocarbures poly aromatiques [42].

Dans le cas de la purification de liquides par adsorption, les applications sont multiples. On trouve par exemple :

- ✓ Le traitement des eaux potables sur un lit de charbon actif granulaire pour enlever les goûts et odeurs résiduelles.
- ✓ La décoloration des liqueurs de sucrerie pour obtenir un sucre blanc.
- ✓ L'élimination de polluants dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires [43].

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

Références (Chapitre I : Généralités sur l'adsorption)

- [1] N. Sedira.(2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister ;p 30.
- [2] [http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon actif&oldid=75679853](http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Charbon_actif&oldid=75679853).
- [3] J. Avom et al,(2001) Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology, 2, 1-7.
- [4] D.M. Ceperley et B.J. Alder :(1980),Ground state of the electron gas by astochastic method. Physical Review Letters, 45(7) :566.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 137, 6 (1965).
- [6] R.M. Dreizler and J. da Provincia, (1985),Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York).
- [7] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [8]N.Bougdah. (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister, Université 20 Août 1955 - Skikda.
- [9] O. Khelifi .(2018),Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration ,Université 8 Mai 1945 - Guelma
- [10]N.Bouziane. (2007) élimination du 2-mecraptobenzothiazol par voie photo chimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, mémoire de magistère, université Constantine. Algérie.
- [11]S.Bendou. (2009). Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Mémoire de Magister. Université M'hamedBougara – Boumerdes.
- [12] Brevet APG-RCC : PCT/ FR99/00748 du 31 mars 1999.
- [13]L.Lourghi, (2014) adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, mémoire de magister.
- [14] B. B Balbuena.,,CLastoskie,, K. E.Gubbina, ,N Quirke,. (1992). Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids.Fundamentals of adsorption, Kyoto.
- [15]H Giles.,,DSmith. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, I. Theoretical. Journal of Colloid and Interface Science, 47, 755-765.
- [16]GRorrer.,FHuang., M. A Hussein. (1993) Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from wastewater, Industrial Engineering Chemistry Research, 32, 2170- 2178.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- [17] A. Belayachi. (2016). Elimination d'un colorant anionique par adsorption, Electrocoagulant, Fenton. Thèse de doctorat en chimie. Université Abdelhamid ibn badis, Mostaganem.
- [18] R. Desjardins. (1990). Le traitement des eaux. 2^{ème} édition revue et améliorée, édition de l'École polytechnique de Montréal.
- [19] N. Bounaidja, (2018) Enlèvement d'un colorant cationique à partir de solutions aqueuses par un matériau sorbant non conventionnel et à faible coût, Mémoire de Master, Université de Annaba.
- [20] S. Aliouche, (2007). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université de Constantine.
- [21] Y. Bentahar, (2016). Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [22] H. Yuh-Shan. (2004) Review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, vol 59, no 1, pp 171-177.
- [23] G. McKay, Ho YS. (1999), Pseudo-second-order model for sorption processes, *process biochemist*, pp 34-45.
- [24] F. El Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Université de Po
- [25] B. Cagnon. (2008). Elaboration de charbons actifs à texture contrôlée pour la purification par PSA de mélanges gazeux. Thèse, UPVD, 2002.itiers France.
- [26] Do D. D. (1998) Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London,.
- [27] Py X., Guillot A., Cagnon B. (2003) Activated carbon porosity tailoring by cyclic sorption/decomposition of molecular oxygen. *Carbon*, 41, 1533–1543.
- [28] Sun L. M., Meunier F. Adsorption –(2003) Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur.
- [29] Sun L. M., Meunier F., Baron G. (2005). Adsorption - Procédés et applications. Techniques de l'ingénieur.
- [30] A. Bhatnagar, M. Sillanpää. (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment - A review. *Chem. Eng. J*, 157, 277–296.
- [31] N. Jozja, P. Baillif, J.S. Touray, C. H. Pons, F. Muller, C. Burgevin. (2003). Impacts multi-échelle d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite. *Comptes Rendus Géoscience* 335 : 729 -736.

Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

- [32] M.L.Sekirifa., M.H.Mahammed. (2005). Etude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon actif commercial. *Science & Technologie* 23: 5-59.
- [33] B Ines., (2016). Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique. Thèse de doctorat en Génie des procédés et de l'Environnement. Université Toulouse 3 Paul Sabatier.
- [34] F.Banat., SAI-Asheh., R Al-Ahmad., F Bni-Khalid. (2007). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource Technology*, 98, 3017–3025.
- [35] M Rajai., (2014). Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux. Mémoire de magister en génie chimique. Université ferhateabbas, Setif.
- [36] Y.S.Ho., T. HChiang., Y.M Hsueh. (2005). Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent, *Process Biochemistry*, 40, 119–124.
- [37] A.E Ofomaja., (2007). Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry*, 42, 16–24.
- [38] Y.S Ho., G Mckay. (1998). Kinetic Models for the Sorption of Dye from aqueous solution by wood, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 6, 183-191.
- [39] V. K.Garg ,MAmita., R Kumar, R Gupta . (2004). Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63, 243-250.
- [40] S.S Ahluwalia., D Goyal. (2005). Removal of heavy metals by waste tea leaves from aqueous solution. *Engineering in Life Sciences*, 5, 158-162.
- [41] F. Mekhalif. (2009) Réutilisation des eaux résiduelles industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement. Mémoire de magistère .
- [42] F.Berné, J.Cordonnier.(1991), *Traitement des eaux*, édition technip, p 193.
- [43] R. C. Bensal, J-B.Donnet, F.Stoeckly.(1988). *Active carbon*, marcel dekkerinc

Chapitre II
Notions théoriques sur les charbons
actifs

Chapitre II : Notions théoriques sur les charbons actifs

II.1 Introduction

Le charbon actif est un produit d'adsorption [1,2] obtenu à partir de matières premières riches en carbone (bois, tourbe, charbon, lignite, coques de noix de coco, etc.). Le choix de la matière première dépendra des possibilités des chaînes d'approvisionnement locales entraînant des prix de revient compétitifs. La nature des matières premières utilisées déterminent généralement la qualité finale du charbon actif [3]. Ils sont sélectionnés physiquement ou chimiquement pour une l'étape de l'activation dans les fours. Cette activation se traduit par une structure de carbone poreuse et hautement active.

II.2 Elaboration de charbon actif

II.2.1 Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale

- **Origine végétale :** Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :
 - Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux de fruit, coque de noix de coco [4,5], Bagasse de canne à sucre [6,7]
 - Exemples de pailles et balles de céréales : blé et riz [8].
 - Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus [7,9], lignite [10].
- **Origine animale :** Le charbon actif est généralement obtenu à partir d'os d'animaux, mais aussi De son sang ou même de sa chair.
- **Origine minérale:** Le charbon actif est généralement obtenu à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (charbon noir, coke) ou la tourbe.

II.2.2 Activation

Deux procédés d'activation peuvent être appliqués pour la production de charbon actif.

II.2.2.1 Activation physique

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée généralement entre 500°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz.

Chapitre II : Notions théoriques sur les charbons actifs

II.2.2.2 Activation chimique

Dans ce cas la carbonisation et l'activation sont réalisées à des températures relativement plus basses, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activant comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique, etc. Ces agents activant agissent en même temps comme agents déshydratants et oxydants [11]. La réorganisation structurale développe des micro et mésopores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur.

La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO_2 , CO , gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les mécanismes d'activation [12].

Les différentes étapes de fabrication de charbon actif se résument dans le tableau qui suit :

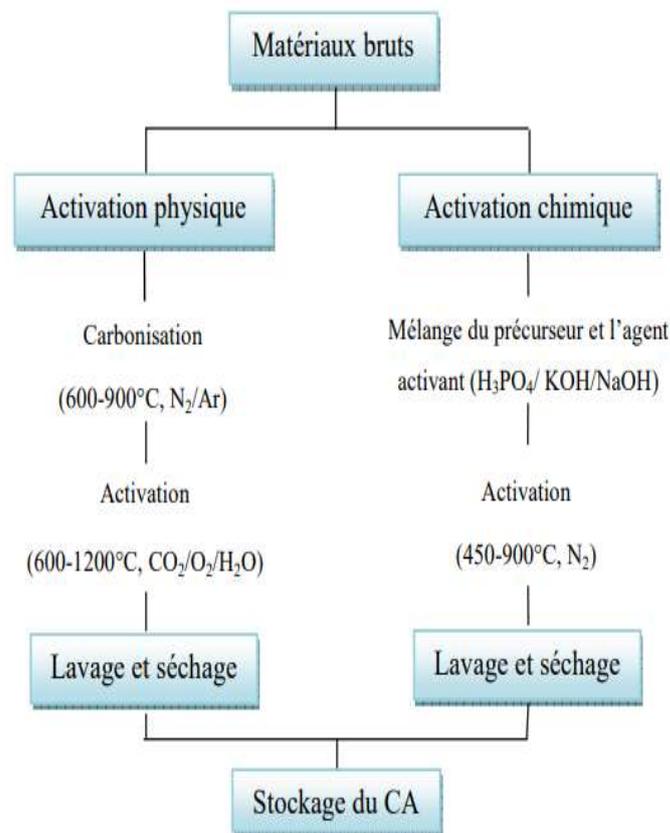


Figure 5 : Diagramme schématisé de la préparation du charbon actif

II.3 Description et Propriété des charbons actifs :

Description du Charbon actif : Ils se présentent sous plusieurs formes selon les applications :

Chapitre II : Notions théoriques sur les charbons actifs

a) Charbon actif en poudre (CAP)

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



Figure 6: Charbon actif en poudre.

b) Charbon actif en grain (CAG)

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



Figure 7. Charbon actif en grain.

c) Charbon actif extrudé:

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



Figure8: Charbon Active extrudé.

Selon la classification de [20] l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les tailles de pores sont réparties en 3 groupes.

Tableau 3 : Classification de la taille des différents pores selon l'IUPAC.

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)
Macropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8
Mésopores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1
Micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6

- **Les macropores :** agissent comme un agent de transport permettant à molécules adsorbées d'atteindre les pores de plus petite taille situés à l'intérieur de la particule carbonée. Si les macropores ne sont pas important quant 'à leur capacité adsorbé en grande quantité, ils interviennent de façon très important sur la vitesse de diffusion vers les mésopores et les macropores.
- **Les micropores:** constituent la plus grande part de la surface intérieure et, de ce fait, la plupart de l'adsorption y est réalisé. On considère qu'au moins 90% de la surface active d'un charbon est microporeuse.
- **Les mésopores :** qui découlent des macropores, agissent comme intermédiaire entre ceux-ci et les pores de petite taille.

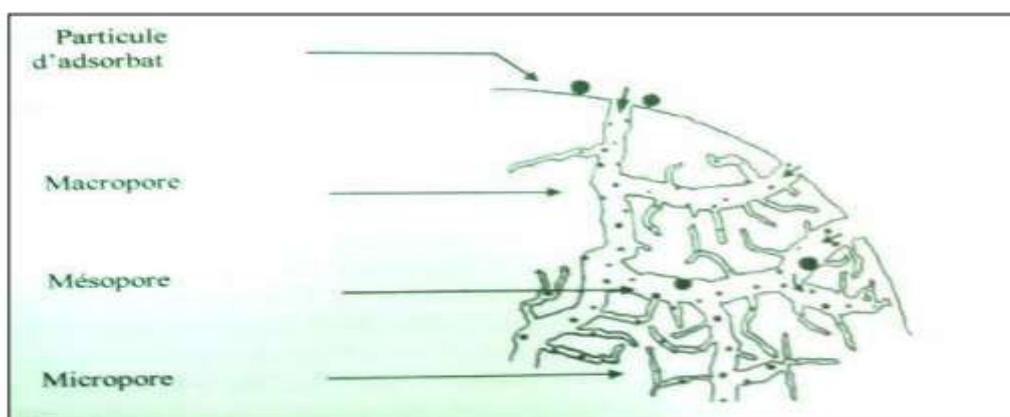


Figure 9: Schématisation de la structure du charbon actif.

II.4 Applications du charbon actif

Les diverses propriétés du charbon actif peuvent expliquer sa large gamme d'utilisations, y compris le traitement de l'eau et de l'air. D'abord connu pour son efficacité en tant qu'adsorbant multimoléculaire, il est utilisé dans de nombreuses applications comme support de catalyseur et comme catalyseur direct pour de nombreuses réactions impliquant l'hydrogénation du. Oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation.

1. **Adsorbant** : Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organique et inorganiques. Cependant, l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (PKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (PH, force ionique, concentration en adsorbat)[13].
2. **Support catalytique** : Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibre,...) et de propriétés physico-chimique (distribution de taille de pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [14].
3. **Catalyseur**: Le charbon actif peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, semi-conducteur ou d'isolant.

Chapitre II : Notions théoriques sur les charbons actifs

Références

- [1] O.Khelifi, I.Mehrez, W. Ben Salah, f. Ben Salah, M.Younsi, M.Nacef, A.MAffoune. (2016). Etude de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à partir des solutions aqueuses sur un biosorbant préparé à partir des noyaux de datte algérienne. Larhyss Journal, 28, 135-148.
- [2] M. A.Flórez-Restrepo, M.García-Jiménez, D. F.López-Lugo, L. M.Múnera-Porras, Pino- N. J.Rodríguez, G. A. Peñuela-Mesa (2018). Discoloration of Reactive black by individual and consortium of *Rhodotorulamucilaginosa*, *Galactomycespseudocandidum* and *Escherichia coli* free and immobilized. *Ingeniería e Investigación*, 38(3), 8-14.
- [3] K. N.Aboua, D. B.Soro, M.Diarra, K.Dibi, K. R. N'guettia, K. S. Traore. (2018). Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, 14(6), 322-331.
- [4] R. K. N'guettia, N. K.Aboua, M.Diarra, g. k.Kpankpan., B. D.Soro, I.Meite, B. Gombert, A.Dembele, K. S. Traore, (2019). Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'élimination de la ciprofloxacine par des matériaux à base d'argile. *International Journal of Biological and Chemical Science*, 13(1), 543-556.
- [5] C.Bleiefert., R.Perraud. (2004). Chimie de l'environnement air, eau, sol, déchets. Edition : de Beock.
- [6] R.François. (2000). Dictionnaire encyclopédique des pollutions. Ediscience international, Paris.
- [7] M.S Ouali. (2001). Cours de universitaires biologiques et traitement des eaux. Ben Aknoun , Alger.
- [8] F.W. Owa. (2014). Water pollution: sources, effects, control and management. *International Letters of Natural Sciences*, 3, 1-6.
- [9] M.Z Belhadj. (2017). Qualité des eaux de surface et leur impact sur l'environnement dans la Wilaya de Skikda. Thèse de doctorat en Génie. Université Mohamed Khider Biskra.
- [10] A. Olivier. (2005). Chimie et pollution des eaux souterrains, Paris.
- [11] O. Khelifi .(2018), Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration , Université 8 Mai 1945 - Guelma
- [12] H.Benaddi,(1995) Influence of the atmosphere in the chemical activation of wood, soumis à Int, Carbon Conf. 95..
- [13] F Rodriguez-Reinoso, M Molina-Sabio. (1998) Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface science*, , 76-77, p 271.
- [14] A Dabrowski, P Podkoscielny, Z Hubicki, M Barczak. (2005), Adsorption of phenolic compounds by activated carbon: a critical review. *Chemosphere*, 58, 8, p 1049.

Chapitre III
Aperçu bibliographique sur les
colorants

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

III.1 Introduction

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, du papier, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent toujours à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires ou pharmaceutiques.

En 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique).

De nombreuses industries de transformation physico-chimique de la matière, et plus spécialement, les industries agroalimentaires et papetières sont génératrices de quantités importantes d'effluents aqueux contenant diverses espèces chimiques toxiques (substances organiques, colorants, métaux lourds...etc.), il est alors nécessaire de traiter ces effluents, avant leur rejet, afin de limiter leurs effets polluants sur l'environnement

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène [01].

Les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement [2].

Le processus d'absorption du charbon actif peut être considéré comme un traitement alternatif simple, sélectif et économiquement acceptable. L'utilisation du charbon actif comme adsorbant a été développé pour le traitement des eaux usées industrielles. L'importance des surfaces d'échange développées pour ce matériau « charbon actif » leur confère une grande adsorption [3].

III.2 Généralités et définitions

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes dans l'environnement et sur la santé humaine, d'où l'intérêt de traitement des eaux usées issues de ces industries. Il existe de nombreux procédés de traitement qui peuvent être utilisés pour

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

l'élimination des colorants des eaux usées on peut citer : l'adsorption, échange ionique, coagulation /floculation, oxydation. Parmi ces procédés de traitement, l'adsorption reste une des techniques les plus prometteuses en raison de sa commodité et de sa simplicité d'utilisation. Dans ce contexte, l'adsorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés physico-chimiques classiques, en utilisant des matériaux déchets naturels d'origine végétale qui sont souvent peu ou mal valorisés. De nombreuses études se focalisent sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels, on cite à titre d'exemple : la sciure de bois, les coquilles de noix, la peau d'orange ou encore les déchets de blé, ces adsorbants sont des matériaux naturels disponibles en grandes quantités et à bas prix [4].

Les colorants sont définis comme des produits capables de teindre des substances de manière durable. Il possède des groupes qui lui donnent sa couleur : appelé un chromophore et un groupe qui lui permet de se réparer : un auto-colorant. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement optique dans le spectre visible (380 à 750 nm). La lumière blanche est convertie en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion à partir d'objets grâce à l'absorption sélective d'énergie par certains atomes appelés chromophores. Une molécule de colorant est un chromogène.

Plus le chromophore donne facilement des électrons, plus la couleur est intense. Les autres groupes atomiques du chromophore peuvent être améliorés ou modifiés en couleur par le chromophore, et ils sont appelés chromophores auxiliaires. Une molécule de colorant est un chromogène. Plus le chromophore donne facilement des électrons, plus la couleur est intense. Les colorants synthétiques sont basés sur leur structure chimique et leur application sur différents substrats (textiles, papier, cuir,) [5].

III.3 Classification des colorants

Les colorants sont principalement classés selon leur composition chimique, ou selon leur mode d'application sur différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les plastiques, etc.

III.3.1 Classification chimique

La classification selon la structure chimique est principalement basée sur les propriétés des chromophores, qui forment le squelette nécessaire à la coloration des molécules. Tous les chromophores ont une série de doubles liaisons conjuguées dans leur structure moléculaire, dont les plus courantes sont les cycles aromatiques ou pseudoaromatiques. D'autre part, les

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

pigments auxiliaires sont des groupes inusables du type NH_2 , OH , COOH et SO_3H . Ils assurent la solubilité dans l'eau, mais surtout créent une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les pigments auxiliaires définissent les classes de colorants : la présence de groupes amino est caractéristique des colorants basiques Les groupes acides sulfoniques sont caractéristiques des colorants acides (même si des groupes amino sont présents). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; comme c'est le cas des colorants réactifs, qui se caractérisent par l'établissement de véritables liaisons covalentes avec leurs substrats.

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

Colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, polyméthiniques, colorants du diphenylméthane et du triphénylméthane, phtalocyanines, colorants nitrés et nitrosés.

➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$) dépendant de deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus désignée sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [6].

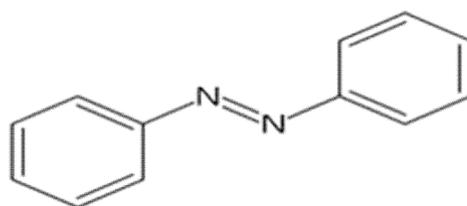


Figure 10 : Exemple de colorant Azoïque [6]

➤ Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise

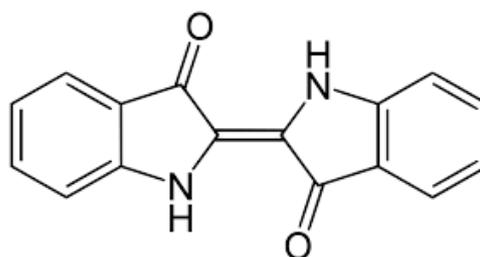


Figure 11 : Structure du colorant indigoïdes [7].

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

➤ Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyau quiconque sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [8].

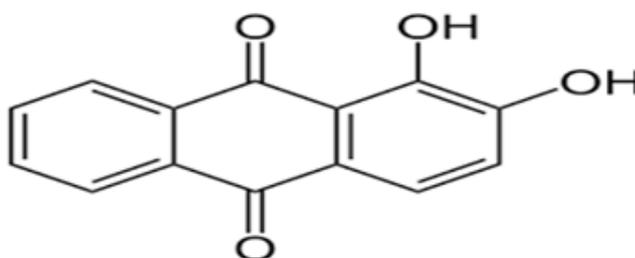


Figure 12 : Structure d'anthraquinoniques.

➤ Les colorants xanthines

Les xanthines sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [10].

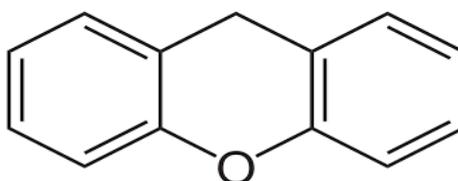


Figure 13: Structure du xanthine. [10]

➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (Hydroxyle ou groupes aminés) [11].

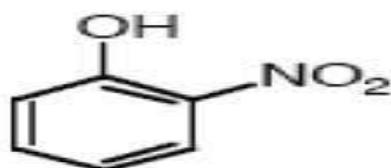


Figure 14 : Exemple d'un colorant nitré [11]

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

III.3.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est enseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [12]

➤ Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [13]

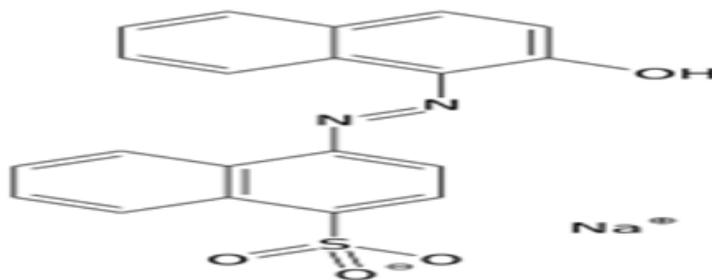


Figure 15 : Structure de Colorant acide. [13]

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparition 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 [14]

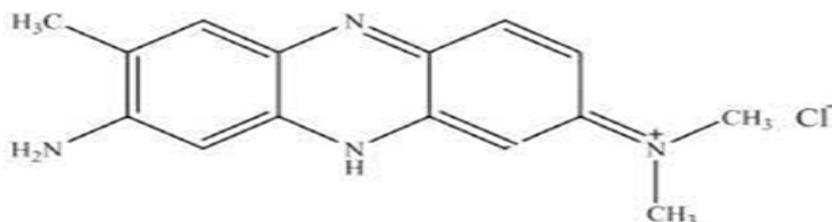


Figure 16 : Structure d'un colorant basique. [14]

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

➤ Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture de jean [15].

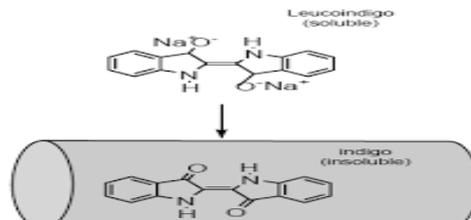


Figure 17 : Exemple de Colorant de cuve [15]

III.4 Utilisations des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [16] :

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

III.5 Toxicité des colorants

Les principaux conséquences des effets néfastes des colorants sont les suivants :

a) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. [17]

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [18].

c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et des colorations anormales sachant qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [19].

d) Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [20]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

e) Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [21].

f) Composés cancérigènes

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites est très toxique. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes[21].

III.6 Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau 4). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau 4 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants[21]

Classe de colorant	Degré de fixation	Fibre utilisée
ACIDE	80-93	Laine
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acritique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

➤ Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) Et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories :

❖ **Traitement physique:**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption,
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

❖ **Traitement Chimique:**

- Oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl , H_2O_2),
- Réduction par ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- Méthode compleximétrique,
- Résine l'échangeuse d'ions,

❖ **Traitement biologique:**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

Références (Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants)

- [1] L.AMMAR KHODJA, L.AIT KHELIFA, (2015) «Elimination des colorants textiles par adsorption sur un déchet naturel», mémoire Master, de l'université Brouira.
- [2] F.BOUAZZA ,(2012)«Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées», mémoire Magister, de l'université Tlemcen.
- [3]E, Errais, (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg.
- [4] googlewikipedia
- [5] Brevet APG-RCC :31 mars (1999) PCT / FR 99 /00748 .
- [6] A. Abdessemed.(2009) Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Constantine.
- [7] S.Sahnoun.(2011) Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif.
- [8] R.D.Lillie. (1993) Les taches biologiques de Conn Williams & Wilkins, Baltimore, MD., USACatalogue chimique Aldrich, Aldrich ChemicalCompany, Milwaukee, WI, États-Unis.
- [9] Stolte., Vieth. M. ActaEndosc. 31 (2) 125–130, (2001).
- [10] M.PTavlieva,S.D. Genieva,V.G Georgieva.,L.TVlaev..(2013) Kinetic study of brilliantgreen adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash.Journal of Colloïde andInterface Science 409 112–122.
- [11] N. Barka.(2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphatenaturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohrAgadir, N°65.
- [12] M.Stolte. M, M. Vieth. (2001)ActaEndosc. 31 (2) 125–130.
- [13]R.Kumar, M.A Barakat. (2013) Decolourization of hazardous brilliant green from aqueoussolution using binary oxidized cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal 226 - 377-383.
- [14] S.Hazourli,M. Ziati,A. Hazourli,M. Cherifi. (2007) Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes. Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen 187-192. (2007).
- [15] N.BARKA, (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr. Agadir, N°65.

Chapitre III : Aperçu bibliographique sur les colorants

- [16] L.Zidani. (2009) Thèse magister. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA), Université Batna.
- [17]E.Errais (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg.
- [18] S.E Manahan, Environmental chemistry, (1994)6e Ed, U.S.A.: Lewis publisher.
- [19] N.J Willmott, J.T. Guthrie, G. (1998) Nelson, The biotechnology approach to color removal from textile effluent. JSDC, 114, 38-4 .
- [20]MPagga. D. brown,(1986) the degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradations tests. Chemosphere, 15, 4, 479-491.
- [21]-ZawlotzkiGuivarch,(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.

Chapitre IV

Plans d'expériences

IV.1 Introduction :

Les plans d'expériences sont des méthodes d'analyses permettant d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée. L'expérimentation ne peut pas être quelconque: elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses,

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages parmi lesquels la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin[1-2].

IV.2 Choix de la stratégie expérimentale :

La méthodologie des plans d'expériences consiste à réaliser un modèle approximatif qui apportera des éléments d'information à l'expérimentateur encore appelé « modèle empirique».

Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés : les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- **Les plans de criblage:** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle[3].

- **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses :** Ils permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

IV.3 Choix de la matrice d'expériences :

Pour chacun des grandes orientations (criblage et optimisation), il existe un choix important de matrices d'expériences. Ces objets mathématiques codés permettent, après un recodage, d'obtenir un plan d'expérimentation à réaliser. Les matrices des plans d'expériences sont des outils qui servent à définir et optimiser le nombre d'expériences requis pour faire un plan d'expériences. Elles contiennent des valeurs codées, issues des valeurs réelles, et qui représentent les différents niveaux de facteurs, mis en jeu dans l'étude.

IV.3.1 Matrice de Box- Behnken :

Le plan de Box behnken pour trois facteurs sont construits sur un cube, les suivants, qui prennent en compte de trois facteurs, sont construits sur des hyper cube à 4 et 5 dimensions. Lorsque les dimensions dépassent trois, nous parlerons de n cube, n'étant le nombre de dimensions. Par exemple l'hyper cube à 4 dimensions sera un 4-cube et l'hyper cube à cinq dimensions sera un 5-cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube de l'hyper cube mais aux milieux des arêtes, au centre des faces (carrées) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère dans un espace à trois dimensions et sur une hyper sphère lorsqu'il y en a plus de trois. On ajoute des points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point [4].

IV.3.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs ou variables :

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure 18). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc: 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toute fois les trois essais supplémentaires sont l'analyse utilisés pour l'analyse statistique [5,6].

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ; +- 1 ; +-1. La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan 2²) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

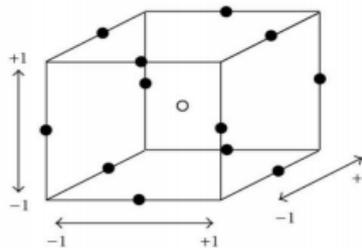


Figure 18: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le coefficient de détermination R^2 tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (13)$$

Avec

\tilde{y}_i : Réponse calculée

y_i : Réponse mesurée

\bar{y} : réponse moyenne

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. c'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R^2_a) a été introduit. Le R^2_a ajusté est défini comme la différence à 1 du rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux [7].

$$R^2_a = 1 - \frac{N-1}{N-1} (1 - R^2) \quad (14)$$

Avec : N : le nombre d'essais

IV.4 Notion d'espace expérimentale :

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 20). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. la borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble des toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1 [8].

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 29).

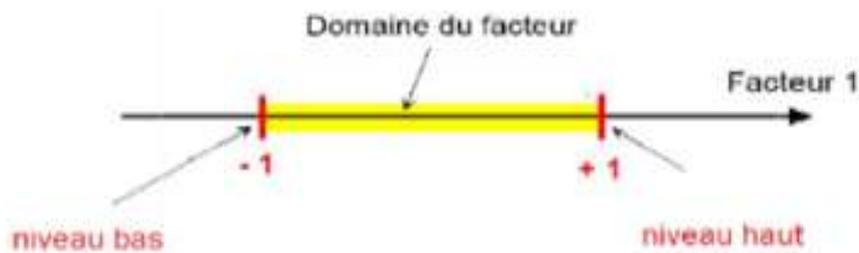


Figure 19 : Domaine de variation du facteur



Figure 20 : Représentation graphique de l'espace expérimental

IV.5 Notion de la surface de réponse :

Les niveaux X_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et Y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 21)

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [8].

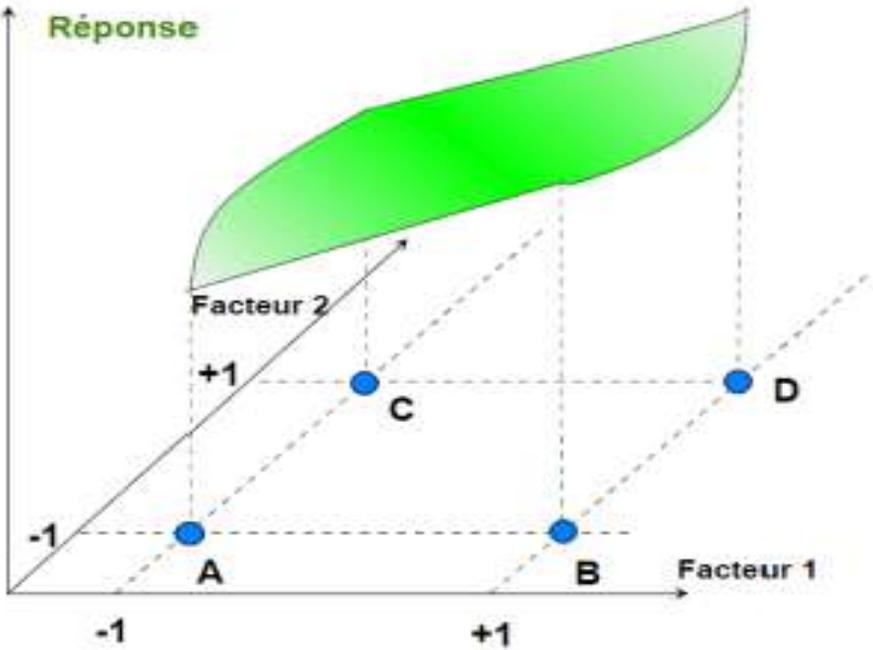


Figure 21 : Représentation graphique de la surface de réponse.

Références :

- [1] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, Méthodes statistiques pour la modélisation, Technica, Sofia, 1978.
- [2] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.
- [3] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod Paris 1999.
- [4] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737-742.
- [5] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique(1996).
- [6] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse - Une approche chimio métrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (1996).
- [7] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain - Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, 1994.
- [8] E. P. Box, G. G. Hunter, G. Hunter, Stuart, "statistics for Experimenters" deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

Partie expérimentale

Partie expérimentale

1. Introduction

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse.

En premier lieu, on va présenter la méthode de préparation du charbon actif et les techniques de caractérisation. Ensuite, on s'intéressera à la présentation des méthodes de dosage du colorant ainsi qu'au protocole expérimental utilisé pour les expériences d'adsorption.

Enfin, les paramètres examinés dans l'étude d'optimisation, par application des plans d'expériences, sont présentés.

2. Appareils et réactifs utilisés

2.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de Fourier (FTIR-8300CE)
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.
- Four modele « Naberther».
- L'étuve modèle «Memmert ».

2.2 Réactifs utilisés :

Dans ce travail, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Riedel-de Heam
Fuchsine	$C_{20}H_{20}N_3Cl$	SIGMA
Hydroxyde de sodium	NaOH	Biochem
Hydrochlorique acide	HCl	Fluka
Iode de potassium	KI	Fluka
Bleu de méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	SIGMA
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3, 5H_2O,$	Fluka

Partie expérimentale

2.3 Présentation des colorants utilisés :

- **Rhodamine B**

La Rhodamine B est un colorant basique de la classe des Xanthines. Il se présente sous forme de cristaux. La rhodamine B est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport.

- **Fuchsine**

La fuchsine basique est un mélange de rosaniline, de pararosaniline, elle est surtout utilisée en microbiologie et en histologie. Ce composé intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactérienne.

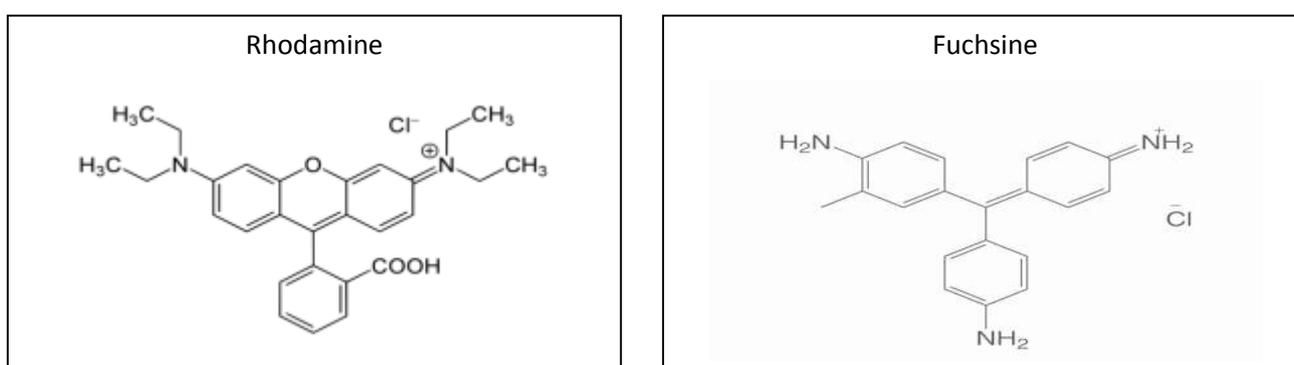


Figure 22 : Structure chimique deux colorants

Les principales caractéristiques des colorants étudiés dans ce travail sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du deux colorants Rhodamine B et Fuchsine

	Fuchsine	Rhodamine B
Formule brute	$C_{20}H_{20}ClN_3$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire (g/mol)	337,86	479,01
T° fusion (°C)	200	211
Solubilité	2.650 g.L ⁻¹ d'eau à 25 °C	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Odeur	Inodore	Inodore
Longueur d'onde λ_{max} (nm)	540	554

Partie expérimentale

3 Préparation du charbon actif

Le charbon actif utilisé dans ce travail a été obtenu à partir de la biomasse (des pelures de pommes de terre) en suivant un protocole expérimental, l'activation chimique a été menée en utilisant l'acide H_3PO_4 .

3.1 Déchet végétal utilisé (précurseur) :



Figure 23 : Pelures de pomme de terre

Le matériau naturel brut que nous avons testé est issu de la biomasse végétale. Il s'agit des pelures de pomme de terre.

Les avantages liés à l'utilisation de ces déchets sont nombreux parmi lesquels :

- La valorisation des agro-ressources en tant que matière première disponible.
- La répercussion positive sur le prix de revient du charbon actif obtenu.

3.2 Protocole expérimental :

A- Préparation de la matière première

Dans un premier temps, une quantité du déchet agricole a été lavée avec l'eau de robinet, afin d'éliminer toutes les impuretés qu'on peut trouver à la surface externe. Le résidu propre a été découpé puis séché à l'air libre.

B- La carbonisation

Le résidu a été introduit dans un four à moufle réglée à $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, et maintenu à cette température pendant 2 heures. Une fois carbonisé, le matériau obtenu a été broyé dans un mortier en agate.

C- Activation chimique

Pour une activation chimique plusieurs procédés peuvent être utilisés, parmi lesquels : l'activation par l'acide H_3PO_4 .

Partie expérimentale

C.1- Activation avec l'acide phosphorique

Parmi les acides, l'acide phosphorique a été très largement utilisé pour l'activation des charbons [1-3]. Le protocole expérimental de la préparation de l'adsorbant qu'on a utilisé est le suivant :

On a mélangé une quantité de 30g de chaque échantillon brute avec 60 g d'une solution de H_3PO_4 (40% en poids), le mélange a été maintenu sous agitation pendant 10 h puis il a été mis à l'étuve pendant 24 h à une température de $110^\circ C$. Les produits sont ensuite mis dans un four à calcination, avec une vitesse de chauffe de $10^\circ C/min$ et maintenu à température $450^\circ C$ pendant une heure.

Les produits obtenus ont été lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à que la valeur du pH du surnageant devient 6,5.

Les produits sont ensuite séchés à $110^\circ C$ pendant 24 h [3].

4 Caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les analyses des échantillons par spectroscopie infrarouge ont été effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de type SHIMADZU FTIR 8400 au sein du Laboratoire de recherche « Chimie Inorganique et Environnement » de l'Université de Tlemcen

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau module est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

5. Détermination expérimentale de la surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre important pour la caractérisation de solides poreux ou pulvérulents, qui interviennent dans les processus basés sur le transfert de matière. La mesure de la surface spécifique a été réalisée pour la poudre des matériaux par différentes méthodes suivantes :

Partie expérimentale

5.1 Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du matériau, exprimé en mg/g, présente la quantité d'iode (en mg) adsorbée par 1 g de charbon actif dans une solution aqueuse de I₂ de normalité 0,02 N. L'indice d'iode renseigne sur la capacité adsorptive d'adsorbant (sa microporosité). Une masse 0,2 g de matériau étudié, préalablement étuvée à 105 °C pendant 24 h est agité avec 20 mL de la solution d'iode à 0,02 N pendant 5 min. La suspension a été filtrée et un volume de 10 mL de la solution filtrée a été dosé par une solution de thiosulfate de sodium Na₂S₂O₃ 0,1N jusqu'à ce que la coloration bleue disparaisse. L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante [4]:

$$Q_{I_2} = \left[C_0 - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] \times M_{I_2} \times V_{abs}/m \quad (15)$$

Sachant que :

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en mL)

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1N)

C₀ : la concentration de la solution initiale d'iode (0,02mol/L)

V_{I₂} : le volume d'iode dosé (10 mL)

M_{I₂} : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol)

V_{abs} : le volume d'adsorption (20 mL)

m : masse de de l'échantillon (0,2 g)

5.2 Indice de bleu de méthylène

L'indice de bleu de méthylène (mg/g) est un indicateur de la capacité du matériau à adsorber les moyennes et grandes molécules organiques. Ce colorant est considéré comme un indicateur de méso porosité et l'étude de son adsorption sur un support poreux traduit la capacité de ce matériau à adsorber les molécules de poids moléculaire moyen. Les tests d'adsorption de bleu de méthylène ont été réalisés en utilisant le protocole suivant: la poudre du matériau a été séchée à l'étuve à 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Une masse de 100 mg de matériau a été mélangée avec 100 ml de la solution de bleu de méthylène de la concentration de 1,944.10⁻⁵ M. Après agitation pendant 30 min, la suspension a été filtrée et la concentration résiduelle de bleu de méthylène a été mesurée à

Partie expérimentale

664 nm, en utilisant un spectrophotomètre UV visible. La quantité de bleu de méthylène adsorbée est déterminée par la formule suivante [4]:

$$Q_{BM} = \frac{(C_i - C_f)V.M}{m} \quad (16)$$

Q_{BM} : capacité d'adsorption du matériau (en mg/g)

C_i : concentration initiale de la solution de BM (en mol/L)

C_f : concentration résiduelle de la solution de BM (en mol/L)

V : volume de la solution de BM (en mL) ;

M : masse molaire de BM ;

m : masse du matériau utilisé (en g).

5.3 Surface spécifique de Langmuir

Le Bleu de méthylène (BM) est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse de 0,1 g du matériau étudié est agitée avec 100 mL de solution de Bleu de méthylène, à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé.

On détermine la surface disponible au BM par l'équation suivante [4]:

$$S_L = \frac{Q_m \cdot N_A \cdot S_{BM}}{M} \quad (17)$$

S_L : Surface spécifique de Langmuir (m^2/g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

N_A : Nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

S_{BM} : Surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ($175 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

M : masse molaire de Bleu de méthylène (319,852g/mol).

6 Méthode de dosage

6.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances qui absorbent dans le domaine de l-Ultra_Violet et le visible comme les colorants. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution aqueuse de colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (18)$$

Partie expérimentale

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction L : trajet optique C : Concentration de la solution

6.2 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption des colorants utilisés, on a d'abord déterminé la valeur de la longueur d'onde (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale pour chaque colorant.

Une concentration de 40 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

6.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert et donc déterminer le domaine de concentration correcte. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [10 à 40 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

7 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25mL de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminée de la phase solide (charbon actif), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases a été faite par filtration suivie par une centrifugation pendant 20 min à une vitesse de 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible

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

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (19)$$

La quantité du colorant fixée par gramme de CA-H (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (20)$$

Où

q_t : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

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

Partie expérimentale

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse d'adsorbant (g)

8. Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption des colorants, a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0=400 \text{ mg/l} ; T= 293 \text{ k} ; m/v= 1 \text{ g/l} ; V_a= 600 \text{ t/min}$$

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

9. Effet du rapport m/v

L'étude de l'effet du rapport m/v (masse d'adsorbant pour un volume de la phase aqueuse bien défini) sur le rendement d'adsorption des colorants, a été menée. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 400 \text{ mg/L} ; T = 293 \text{ K} ; t_{eq} = 40\text{min (Rhodamine)} ; t_{eq} = 60\text{mn (Fuchsine)} ; V_a= 600 \text{ t/min}$$

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

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale des colorants sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 40 à 400 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres qui sont les suivants :

$$T= 293 \text{ K} ; t_{eq} = 40\text{min (Rhodamine)} ; m/v=1 \text{ g/L} ; t_{eq} = 60\text{mn (Fuchsine)}$$

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

11. Etude de l'effet de la température

L'étude de l'effet de la variation de la température de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le but de mener une étude thermodynamique. Le domaine de variation est 20°C jusqu'à 60°C.

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

$$C_0 = 400 \text{ mg/l} ; t_{eq} = 40\text{min (Rhodamine)} ; m/v=1 \text{ g/L} ; t_{eq} = 60\text{mn (Fuchsine)}$$

12. Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant Rhodamine B sur le CA-H préparé a été réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du colorant est pris comme réponse.

Tableau 7 : Niveaux et variable du plan factoriel

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Expérience du milieu	Valeur maximale (+1)
C_o (mg/l)	X1	40	220	400
m/V (g/l)	X2	0.1	1.3	2.5
T °C	X3	20	40	60

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel Statgraphics [5-7]. L'interaction, entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du colorant, a été étudiée et examinée.

Partie
Résultats et discussions

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons utilisés ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

I Caractérisation

I.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre à transformée, le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} après pastillage avec le KBr. Les spectres Infra rouge des trois échantillons (CA et CA-H) sont présentés dans les figures ci-dessous

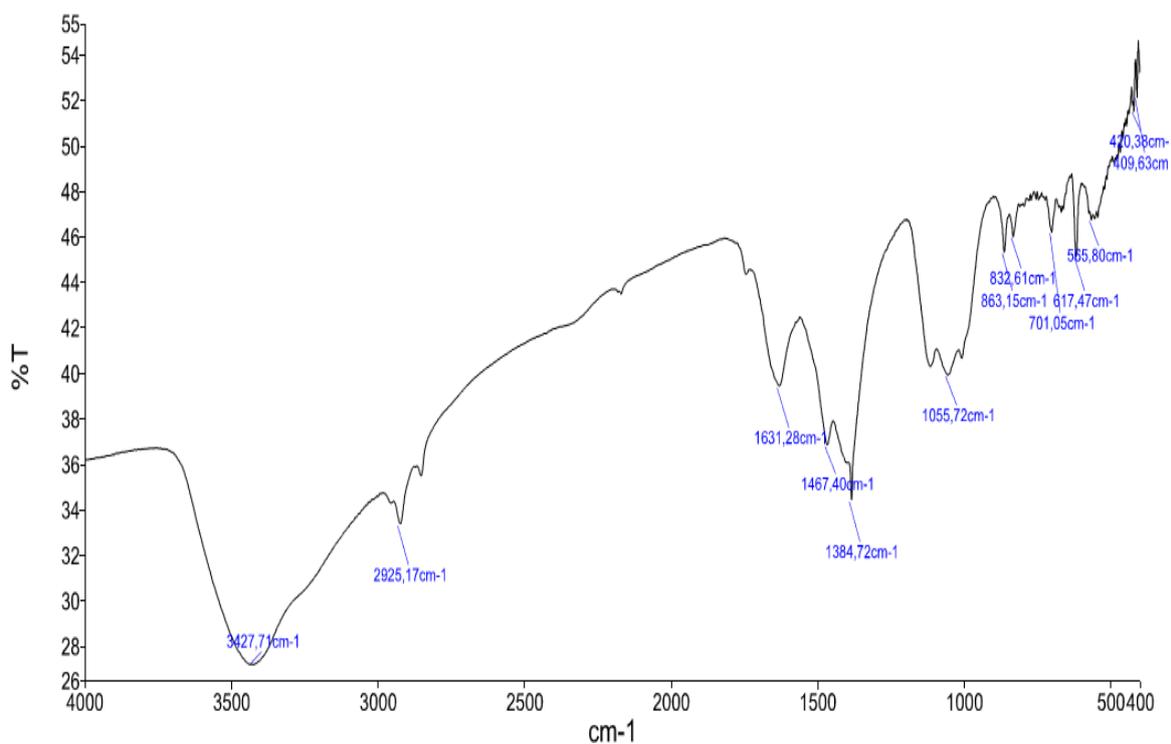


Figure 24 : Spectre IRTF des échantillons à base de charbon actif préparé

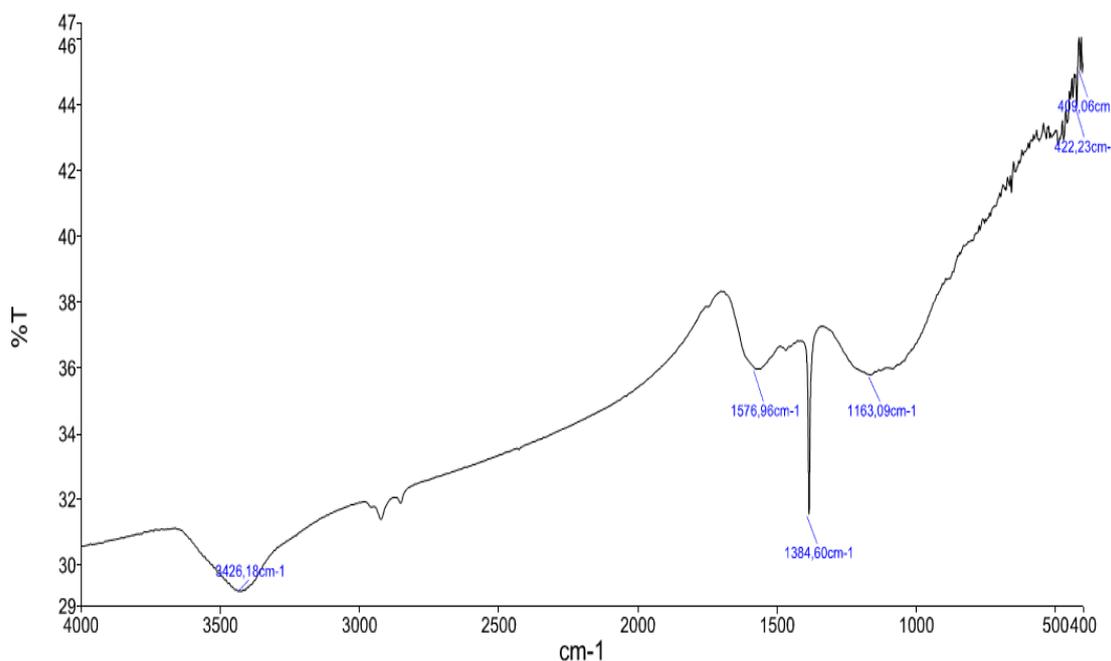


Figure 25 : Spectre IRTF des échantillons à base de charbon activé par l'acide phosphorique

On distingue les bandes et les pics caractéristiques suivants :

La figure ci-dessus représente le spectre infrarouge des échantillons (charbon actif préparé et activé par H_3PO_4) met en évidence une bande moyennement intense et large comprise entre 3300 et 3600 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH (groupes carboxyliques, phénoliques ou alcools) et de l'eau adsorbée. Les spectres montrent des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation de C-H des molécules aliphatiques.

La bande autour de 1620 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1130 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique. A 1620 cm^{-1} , est assignée la bande de vibration C=C du cycle benzénique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

I.2 Analyse de la surface spécifique

La surface spécifique de Langmuir, l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène des échantillons préparés ont été déterminés. Les valeurs de ces paramètres sont représentées sur le tableau suivant :

Résultats et discussions

Tableau 8: Valeurs de l'indice d'iode, de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique des matériaux

Adsorbant	Indice d'iode (mg/g)	Indice de BM (mg/g)	Surface spécifique S_L (m ² /g)
CA	329.95	5.28	17.39
CA-H	412.44	6.07	21.34

Les valeurs de la surface spécifique calculées et présentées dans le tableau précédent montrent que l'activation du charbon actif par l'acide phosphorique a permis d'augmenter sa surface spécifique.

II Etude expérimentale d'adsorption des colorants utilisés

II.1 Etablissement des courbes d'étalonnages

Pour tracer les courbes d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant (Rhodamine, Fuchsine) ceci à la même longueur d'onde maximale correspondante pour chaque colorant.

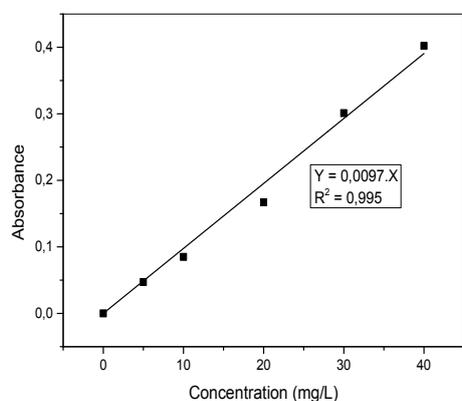


Figure 26 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B, $\lambda_{\max} = 554$ nm

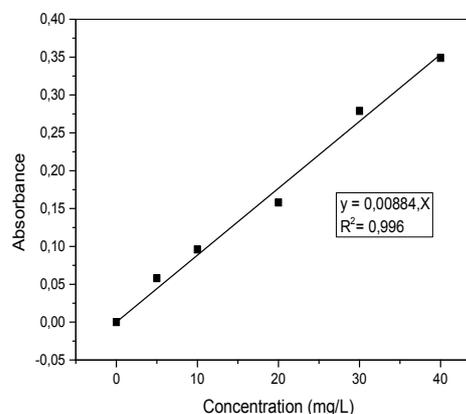


Figure 27 : Courbe d'étalonnage du colorant Fuchsine, $\lambda_{\max} = 540$ nm

Les courbes d'étalonnages, réalisées expérimentalement, sont représentées dans la figures19 et 20, Ce sont des droites qui passent par l'origine ($R^2 = 0.995$ pour le colorant Rhodamine B et $R^2 = 0.996$ pour la Fuchsine), la relation entre l'absorbance et la

Résultats et discussions

concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le cas des deux colorants. La méthode de dosage choisie est donc validée

II.2 Etude cinétique

II.2.1 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant sur charbon activé par H_3PO_4 , une étude expérimentale de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide) a été menée.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure suivante

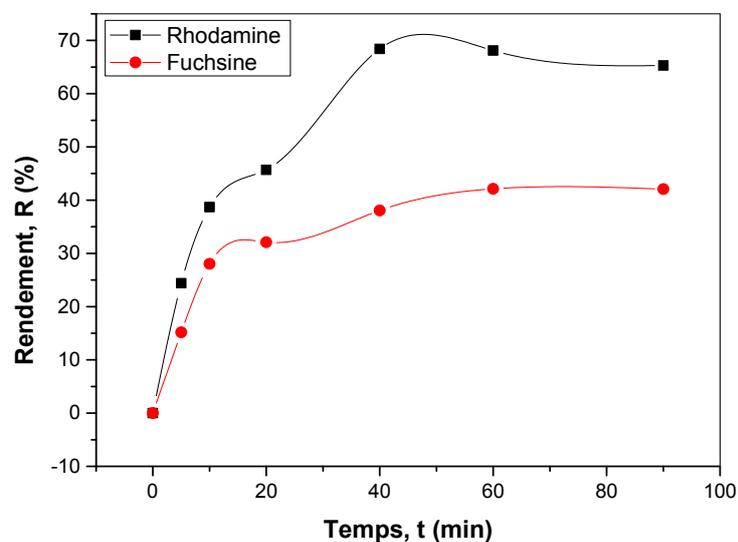


Figure 28 : Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction temps d'agitation

$C_0=400$ mg/l ; $T= 293$ k ; $m/v= 1$ g/l , $V_a= 600$ t/min

Les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet du temps d'agitation sur le rendement d'adsorption sont présentés dans la figure ci-dessus, ils montrent que le temps de contact correspondant à un rendement maximal est de 40 minutes pour le colorant Rhodamine et 60minutes pour la fuchsine.

Les capacités d'adsorption des deux colorants aux temps d'équilibre sur le charbon actif (CA-H) sont de l'ordre 273.60 mg/g et 168.56 mg/g respectivement pour les colorants Rhodamine B et Fuchsine. Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ce type de charbon actif dans le traitement des eaux polluées.

Résultats et discussions

II.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption parmi ces modèles nous citerons le modèle de pseudo-premier ordre et celui du pseudo-second ordre [10].

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique est choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption

A- Modèle du pseudo-premier ordre

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre.

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [8].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (21)$$

Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (22)$$

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \left(\frac{K_1}{2.303}\right)t \quad (23)$$

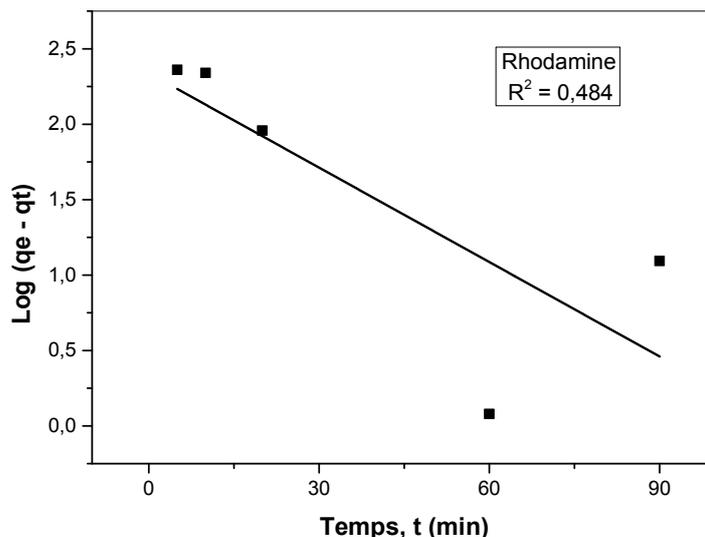


Figure 29 : Modélisation du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption de la Rhodamine B

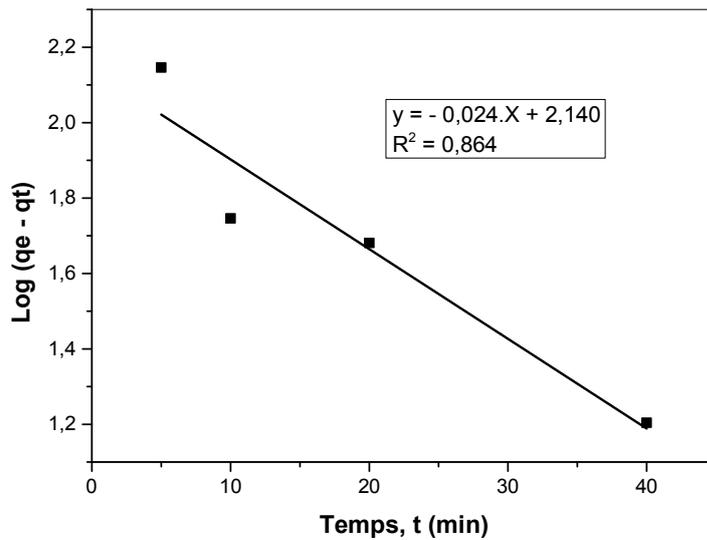


Figure30 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant Fuchsine sur CA-H

Les valeurs des facteurs de corrélation correspondantes aux cinétiques de pseudo-premier ordre sont respectivement 0.484 et 0.864 pour les deux colorants Rhodamine B et Fuchsine. L'ordre de grandeur de ces valeurs nous permet de déduire que la cinétique n'est pas compatible avec celle du pseudo-premier ordre.

B- Modèle du pseudo-second ordre (PSO) Cas de la Rhodamine B :

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (24)$$

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (25)$$

Avec : **t** : temps de contact (minutes)

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

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

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

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

Résultats et discussions

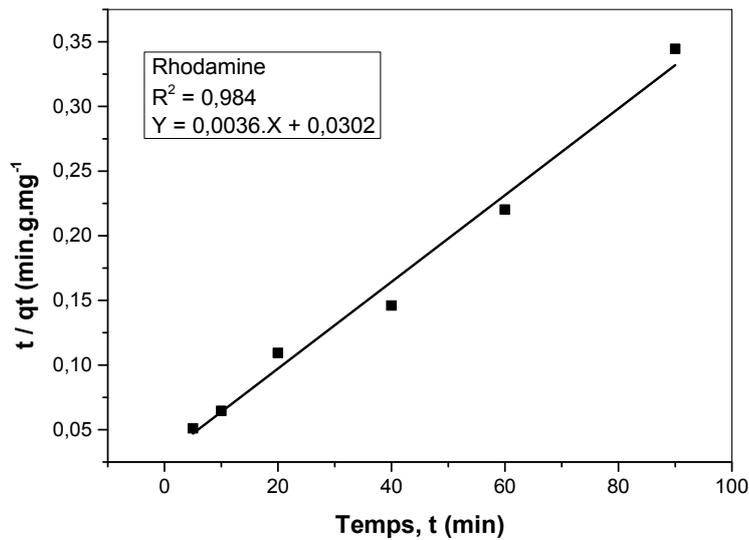


Figure31: Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant Rhodamine B sur CA-H

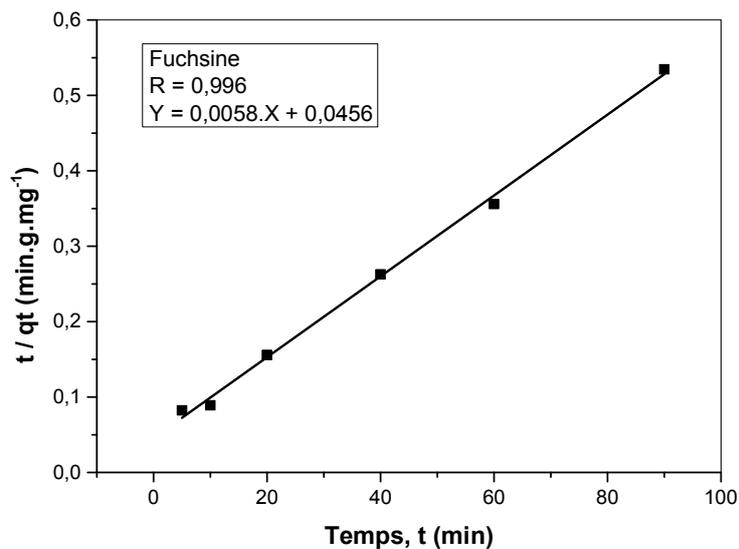


Figure 32 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant Fuchsine sur CA-H

Tableau 9 : Paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants Rhodamine B et Fuchsine

R ²		q _e (mg/g) (Calculée)		q _e (mg/g) (expérimentale)		K (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	
Rhodamine B	Fuchsine	Rhodamine B	Fuchsine	Rhodamine B	Fuchsine	Rhodamine B	Fuchsine
0,984	0,996	277,77	172,41	273,60	168,56	0,233	0,135

Résultats et discussions

On déduit des résultats expérimentaux présentés dans le tableau ci-dessus que la cinétique d'adsorption pour les deux colorants B et Fuchsine sur CA-H est une cinétique du pseudo second ordre.

Les valeurs de la quantité adsorbée calculée à l'équilibre (pour les deux colorants) sont proches à celles trouvées expérimentalement ce qui justifie la validité de ce modèle.

II.3 Effet du rapport m/v

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

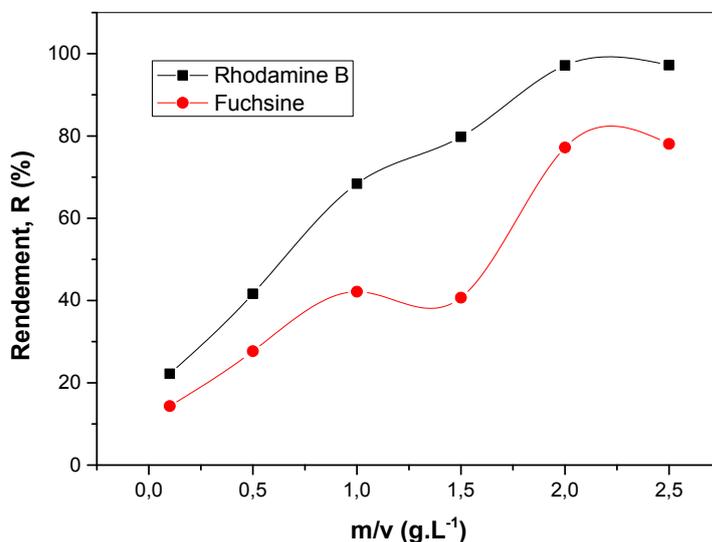


Figure 33 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction rapport m/v pour les deux colorants
 $C_0 = 400$ mg/L, $t_e = 40$ min (Rhodamine) $t_e = 60$ min (Fuchsine), $T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 600$ l/min

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessus ont montré que l'augmentation de la valeur du rapport m/v dans le domaine $[0,1 - 2,5]$ a fait augmenter l'efficacité d'adsorption de 22,19 à 97,22% pour la Rhodamine B (au temps d'équilibre $t_{eq} = 40$ min) et de 14,35 à 78,06 % pour la Fuchsine (au temps d'équilibre $t_{eq} = 60$ min).

II.4 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la concentration initiale en colorant sur le rendement d'adsorption sur charbon actif a été menée en la faisant varier dans le domaine 40 à 400 mg/L et maintenant les valeurs constantes des autres paramètres opératoires.

Résultats et discussions

II.4.1 Isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer dans les deux cas (pour les deux colorants) Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $q_e = f(C_e)$.

q_e : étant la quantité du substrat adsorbée (mg) par g d'adsorbant.

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

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e à l'équilibre. La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau suivant.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (26)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

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

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

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (27)$$

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

$$q_i = (C_0 - C_t) V/m \quad (28)$$

Les résultats présentés dans la figure 34 représente la variation du rendement d'adsorption du colorant Rhodamine B ainsi que la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale.

On remarque l'augmentation de la concentration initiale en colorant est accompagnée par une diminution du rendement d'adsorption et par une augmentation de la valeur de la quantité adsorbée sur le matériau adsorbant.

Résultats et discussions

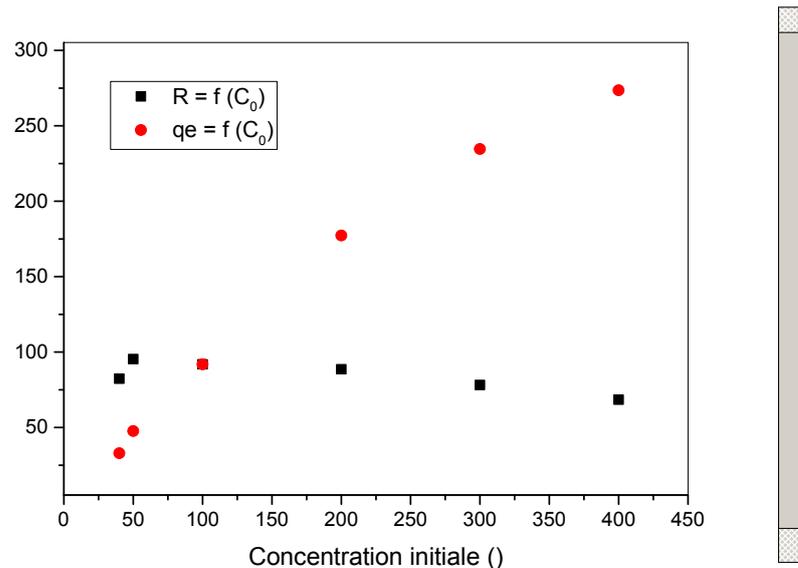


Figure 34 : Evolution du rendement d'adsorption et de la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de la concentration initiale

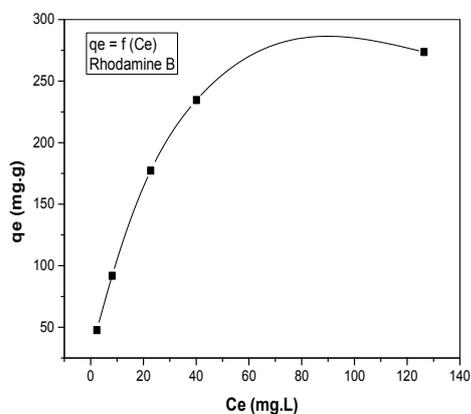


Figure 35 : Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de Ce

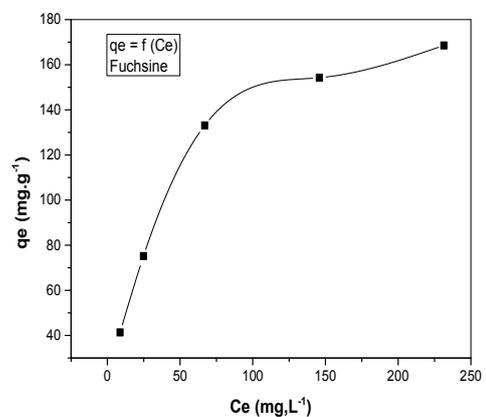


Figure 36 : Evolution la quantité adsorbée du colorant Fuchsine en fonction de Ce

Les isothermes d'adsorption des deux colorants sur CA-H sont représentées dans les figures 35 et 36, on remarque dans les deux cas et pour les faibles valeurs de concentrations que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre puis elle s'atténue pour atteindre un plateau de saturation, ce sont des isothermes de type L.

Résultats et discussions

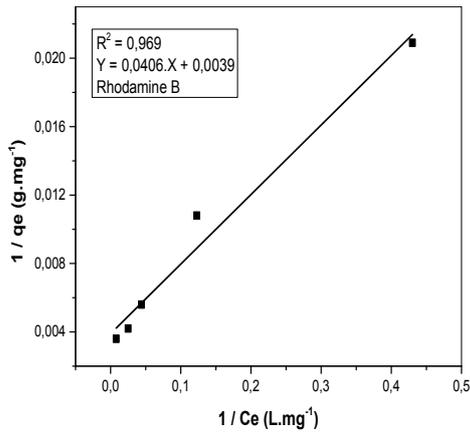


Figure 37 : Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Rhodamine B sur CA-H

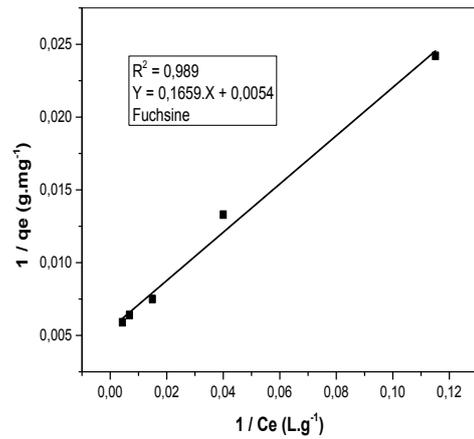


Figure 38 : Ajustement à la loi de Langmuir du colorant Fuchsine sur CA-H

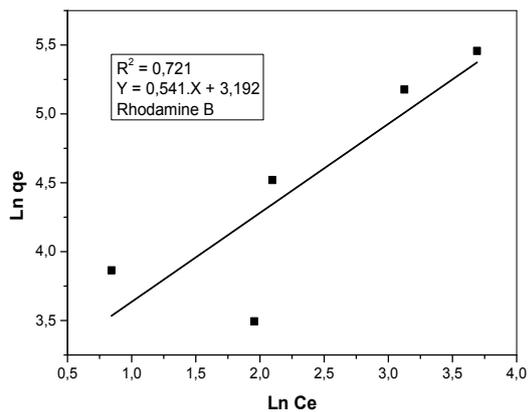


Figure 39 : Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Rhodamine B sur CA-H

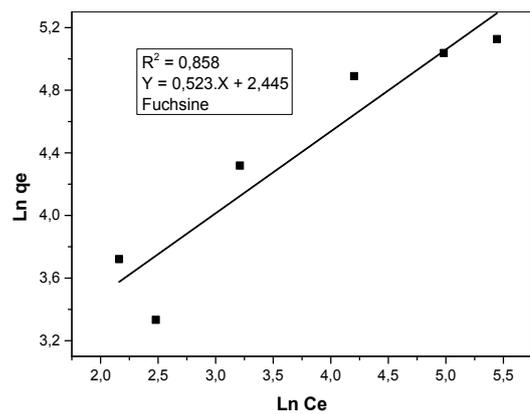


Figure 40 : Ajustement à la loi de Freundlich du colorant Fuchsine sur CA-H

Tableau 10 : Constantes de Langmuir et de Freundlich

Constantes	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (L/g)	R^2	n
Rhodamine B	256,41	0,096	0,969	24,33	0,721	1,848
Fuchsine	185,18	0,032	0,989	11,53	0,858	1,912

Résultats et discussions

D'après les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on déduit que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine étudié des concentrations initiales en colorant.

Les quantités maximales d'adsorption sont respectivement 256.41 mg/g et 185.18 mg/g pour les colorants Rhodamine B et Fuchsine.

II.5 Etude thermodynamique

II.5.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, a été menée dans le domaine allant de 20°C à 60°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la figure ci-dessous.

Les résultats présentés montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une légère augmentation du rendement d'adsorption.

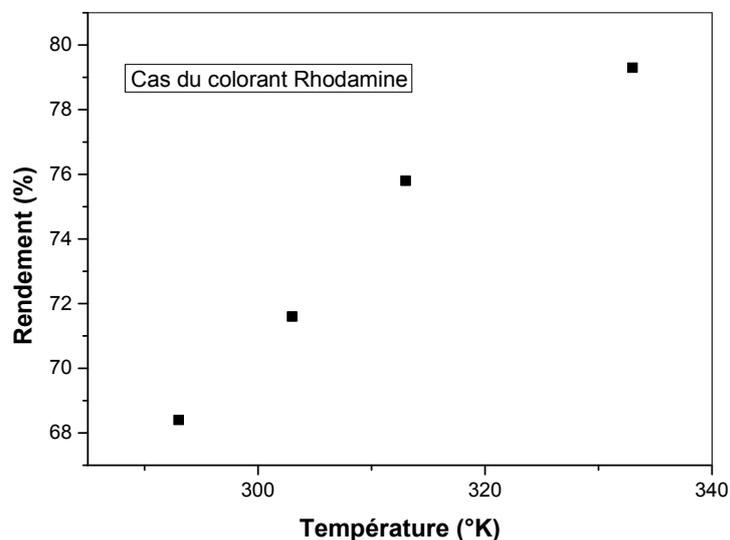


Figure 41 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température
 $C_0 = 400$ mg/l; $m/v = 1$ g/L, $t_e = 40$ min, $V_a = 600$ tpm

Résultats et discussions

II.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (29)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (31)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (32)$$

Avec :

ΔG° : Enthalpie libre standard ; ΔH° : enthalpie standard ; ΔS° : Entropie

K_d : Coefficient de distribution et R : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite (Figure 42) représentant la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ nous permet de déduire les valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques.

La valeur de ΔH° à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (30) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

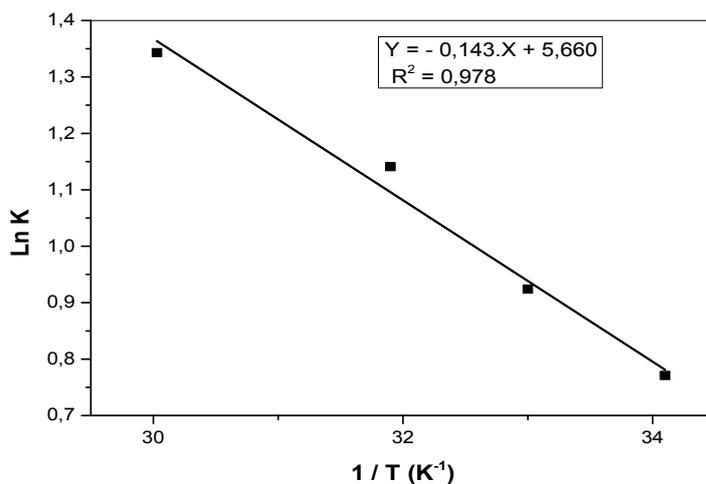


Figure 42 : Variation de $\text{Ln } K$ en fonction de $1/T$ (Cas de la Rhodamine B)

Tableau 11 : Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol) à 293 °K
11.88	47.03	-1.89

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur positive de l'enthalpie ΔH montre que le processus est endothermique.

III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences

III.1 Présentation des résultats

Dans cette étude, on a utilisé un modèle qui correspond au plan Box-Behnken pour trois facteurs, on a donc réalisé 12 expériences d'adsorption plus 3 celles qui correspondent au milieu soit 15 expériences au total dont les résultats sont récapitulés dans le tableau ci-dessous. Les paramètres choisis et étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- La concentration massique initiale du colorant dans la phase aqueuse C_0 .
- Le rapport masse du charbon actif sur le volume de la phase aqueuse m/v
- La température : T

La relation qui lie ces trois paramètres ($Y = f(C_0, m/v, T)$), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus, Y étant dans ce cas le rendement d'élimination du colorant. Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit

Résultats et discussions

adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable C_0 , m/v et T en variables réduites (X_1 , X_2 et X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (33)$$

$$X_2 = \frac{m/v - (m/v_{\max} + m/v_{\min})/2}{(m/v_{\max} - m/v_{\min})/2} \quad (34)$$

$$X_3 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (35)$$

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (36)$$

Où Y est la réponse prédite, β_0 est une constante, β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients estimés à partir de la régression qui représentent les produits linéaires, quadratiques et croisés des variables en réponse. La détermination des coefficients de l'équation se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel Statgraphics.

Tableau 12 : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rhodamine B

N°	X1	X2	X3	Rendement (%)
1	+1	-1	0	14.31
2	-1	0	+1	94.05
3	0	-1	+1	1.90
4	0	+1	-1	21.16
5	-1	+1	0	88.29
6	+1	0	-1	22.80
7	+1	0	+1	79.38
8	+1	+1	0	68.08
9	0	+1	+1	98.74
10	-1	0	-1	96.15
11	0	-1	-1	79.74
12	-1	-1	0	41.68
13	0	0	0	97.66
14	0	0	0	97.48
15	0	0	0	97.22

Résultats et discussions

III.2 Résolution de la matrice

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 97,45 - 16,95 \cdot C_0 + 17,33 \cdot m/v + 6,77 \cdot T - 10,82 \cdot C_0^2 + 1,79 \cdot C_0 \cdot m/v + 14,67 \cdot C_0 \cdot T - 33,53 \cdot (m/v)^2 + 38,85 \cdot m/v \cdot T - 13,53 \cdot T^2 \quad (37)$$

$$R^2 = 94,05 \% \quad - \quad R_a^2 \text{ (ajusté)} = 83,34\%$$

Vu les valeurs de réponse R^2 et R_a^2 (ajusté) trouvées par le logiciel, le modèle choisi est adéquat pour l'étude d'adsorption du colorant Rhodamine B sur Charbon actif.

R^2 prévu correspond aux valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 et R_a^2 (ajusté) doit être dans l'intervalle de 0 à 0.20 (20%) pour un modèle adéquat [8]. Dans le cas de ce travail, la différence entre les deux valeurs de R^2 et R_a^2 est de l'ordre de 0.11 (11 %), le modèle choisi est donc adéquat pour cette étude expérimentale.

Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient. Ces valeurs des coefficients définissent la force de l'effet correspondant.

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessous et déduites du modèle mathématique appliqué nous permis de remarquer que l'effet du rapport m/v sur le rendement d'élimination du colorant est le plus élevé suivi de la température par contre la concentration initiale en colorant a un effet négatif. L'interaction combinée entre les paramètres étudiés est aussi significatif, selon le signe des coefficients (β_{12} , β_{13} et β_{23}), on constate que l'effet combiné influe d'une manière positive sur le rendement d'élimination du colorant, le plus important est celui entre m/v et la température T .

Résultats et discussions

Tableau 13 : Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	97.45	Rendement au centre
X_1	β_1	- 16.95	(-) Effet important de X_1 (défavorable)
X_2	β_2	17.33	(++) Effet important de X_2 (favorable)
X_3	β_3	6.77	(+)Effet positif de X_3 (favorable)
X_1X_2	β_{12}	1.79	(+) Interaction favorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	β_{13}	14.67	(++) Interaction importante et favorable entre X_1 et X_3
X_2X_3	β_{23}	38.85	(+++) Interaction importante et favorable entre X_2 et X_3
X_1^2	β_{11}	-10.82	Interaction défavorable quadratique de X_1
X_2^2	β_{22}	-33.53	Interaction défavorable importante quadratique de X_2
X_3^2	β_{33}	-13.53	Interaction défavorable quadratique de X_3

Des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'élimination maximal du colorant.

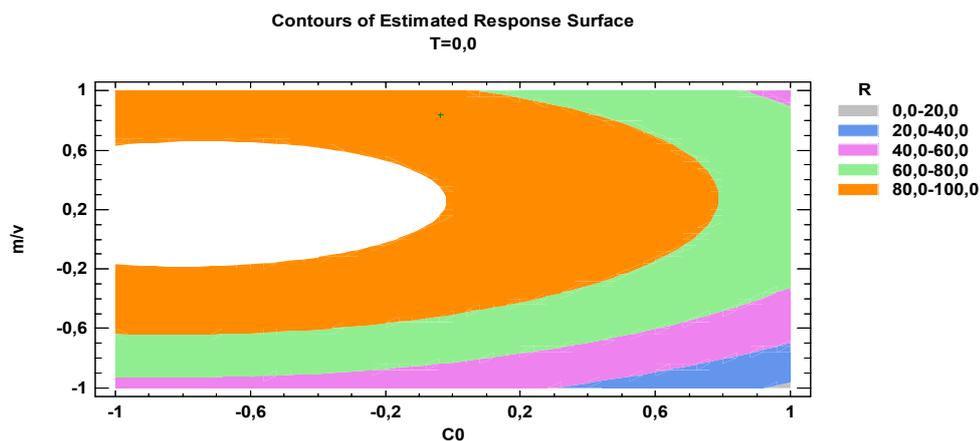


Figure 43: Surfaces des réponses estimées

T (valeur réduite) : $X_3 = 0$

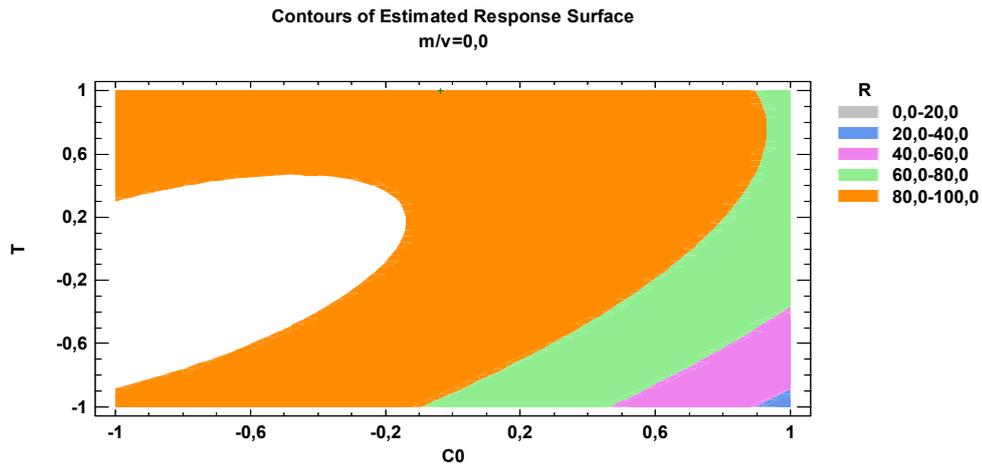


Figure 44: Surfaces des réponses estimées
 m/v (valeur réduite) : $X_2 = 0$

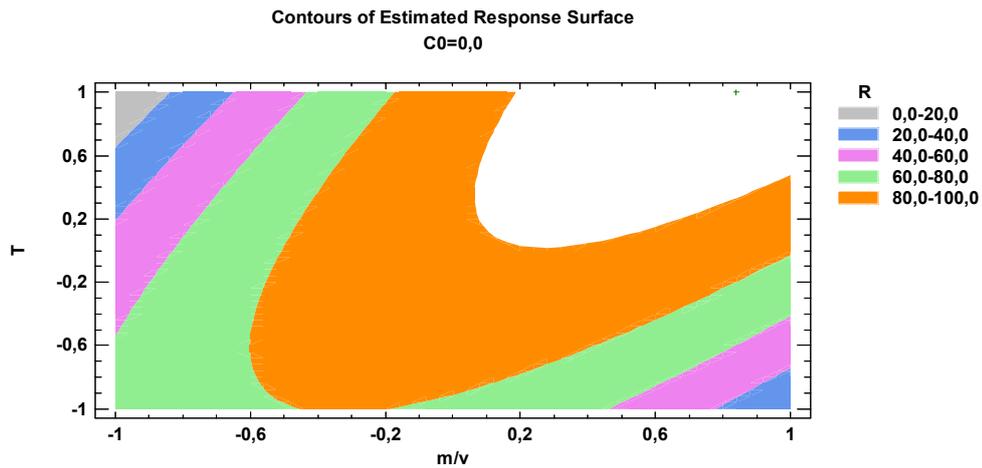


Figure 45: Surfaces des réponses estimées
 C_0 (valeur réduite) : $X_1 = 0$

III.3 Optimisation des variables :

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs codées de la concentration initiale, du rapport m/v et de la température sont respectivement -0.03 , 0.83 et 1

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative ($R = 100\%$) du colorant sont respectivement: 214.6 mg/L ; $2,29 \text{ g/L}$ et 60°C .

Résultats et discussions

Références (Partie expérimentale et résultats)

- [1] R. Baccar, M. Sarra, et al. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. *Chem. Eng. J.* 211 (2012) 310-317.
- [2] Y. Sun, Q. Yue, et al. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H_3PO_4 and $H_4P_2O_7$ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chem. Eng. J.* 181-182 (2012) 790-797.
- [3] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, et al. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [4] D.L Kouadir, et al Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies* (2019), 1280-1292
- [5] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737–742.
- [6] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).
- [7] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse –Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (1996).
- [8] D. Srivastava, Making or breaking the heart: from lineage determination to morphogenesis. *Cell*, 126(6), (2006) 1037-1048.
- [9] Thèse doctorat en chimie de Mme Afaf Amara extractions du samarium (iii), cadmium (ii) et Mercure (ii). Aspects cinétiques et Thermodynamiques. Optimisation des procédés.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de préparer un charbon actif à partir des pelures de pommes de terre ainsi que son utilisation comme adsorbant pour l'élimination de deux colorants Rhodamine B et Fuchsine.

L'utilisation du charbon activé par l'acide phosphorique, pour l'adsorption des deux colorants, a été menée en suivant une étude expérimentale paramétrique sur le rendement d'élimination des deux colorants.

Les principaux paramètres étudiés sont le temps d'agitation d'où l'étude cinétique, le rapport m/v (quantité d'adsorbant pour un volume donné d'adsorbat), la concentration initiale du colorant et la température.

L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbat nous a permis de déterminer les valeurs des temps d'équilibre d'adsorption qui sont 40 minutes pour la Rhodamine et 60 minutes pour la Fuchsine.

L'étude de la cinétique d'élimination en milieux aqueux des deux colorants sur l'adsorbant préparé, a montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre

L'application des formes linéaires des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption des deux colorants par CA-H.

L'étude thermodynamique a montré que la réaction d'élimination de la Rhodamine B par l'adsorbant CA-H suit un processus endothermique, la valeur déterminée de l'enthalpie libre montre que le processus d'adsorption est spontané.

L'étude paramétrique d'adsorption ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, c'est pour cette raison que l'étude par l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été menée afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par la détermination d'une équation mathématique qui relie le rendement avec les paramètres étudiés et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 0,94$).

$$R^2 = 94,05 \% \quad - \quad R_a^2 \text{ (ajusté)} = 83,34\%$$

Le modèle mathématique déduit de cette étude d'optimisation est le suivant :

$$R = 97,45 - 16,95 \cdot C_0 + 17,33 \cdot m/v + 6,77 \cdot T - 10,82 \cdot C_0^2 + 1,79 \cdot C_0 \cdot m/v + 14,67 \cdot C_0 \cdot T - 33,53 \cdot (m/v)^2 + 38,85 \cdot m/v \cdot T - 13,53 \cdot T^2$$