

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, Saïda



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

Valorisation d'un bioadsorbant pour l'élimination de polluants organiques

Présenté par :

M^{lle} : DJOUDI Sana Nor El Houda

Soutenu le :

Devant le jury composé de :

Présidente

M^{me} OULD KADA Zahra

Dr Univ MT Saïda

Examinatrice

M^{me} MISSAOUI Djallila

Dr Univ MT Saïda

Rapporteur

Mr. MEDJAHED Baghdad

Pr Univ MT Saïda

Année universitaire 2023/2024

Dédicaces

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

Avant tous je remercie Allah qui m'a accordé la santé, la possibilité, ainsi que la volonté

*Aux personnes qui me sont les plus chers dans ce monde,
mon père **DJOUDI HADJ**, et ma mère **MEBROUKI Samia** pour leurs sacrifices, leurs
encouragements et leurs amours.*

*A mon très cher frère **AYMANE** que Dieu lui illumine voie de succès et la
réussite dans ses études*

*A ma très chère sœur **BOUCHRA**, je la souhaite une bonne continuation dans ses
études.*

*Encore une fois, je dédie ce travail à ma très chère amie intime **HASSANI
AMINA** qui ma m'a soutenu à tout moment , que DIEU la protège.,*

A toute personne qui m'a connue, m'a respectée et m'a aimé.

A mes enseignants et mes collègues de ma promotion.

Sanaa Nor El Houda

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour achever ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de la faculté des sciences - l'université Dr Moulay Tahar de Saida

J'exprime mes vifs remerciements à mon encadrant le professeur "Medjahad Baghdâd" pour sa contribution et orientation pour la réalisation de ce travail.

Mes sincères remerciements à " Dr IKHOU Djamila " de m'avoir aidé et orienté principalement dans le domaine expérimentale.

Je remercie également les membres de jury qui ont bien voulu examiner et discuter ce travail.

Je remercie également, toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre

CA : charbon préparé par les pelures de pommes de terre

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

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

m : masse de l'adsorbant

pH_I : pH initial de la phase aqueuse

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

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

R : Rendement d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation

V : volume de la solution

λ : La longueur d'onde

IRTF : infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des tableaux

N	Titres	Page
1	Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise	9
2	principaux de groupement chromophores et auxochromes	12
3	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	26
4	Avantages et inconvénients des différents types de charbons actifs	43
5	Classification de porosité	45
6	Récapitulatif des réactifs utilisés	59
7	Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo	60
8	Principales caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B	61
9	Niveaux et variables du plan factoriel	68
10	Paramètres caractéristiques du matériau adsorbant	72
11	Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant Rouge Congo	77
12	Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant Rhodamine B	77
13	Comparaison des paramètres cinétiques d'adsorption des colorants	78
14	Constantes de Langmuir et de Freundlich	81
15	Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques	84
17	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rouge Congo	86
18	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken	87

Liste de figures

N	Titre	Page
1	La pollution atmosphérique	3
2	La cochenille	10
3	L'indigo	10
4	Le safran	10
5	Les racines de garance	10
6	Le groupement chromophore	11
7	Le groupement auxochrome	12
8	Le groupement solubilisant	13
9	Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif	24
10	Schéma de principe l'adsorption physique	25
11	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur matériau microporeux	26
12	Classification des isothermes d'adsorption	28
13	Charbon actif	40
14	Procédé de fabrication de charbon actif	42
15	Charbon actif granulé	43
16	Charbon actif en poudre	43
17	Charbon actif forme extrudée	44
18	Structure du charbon actif	44
19	Représentation de la structure poreuse de charbon actif	45
20	Les groupements de surface du CA	46
21	Adsorption sur le charbon actif	46
22	Domaine d'étude	53

23	Surface de réponse	54
24	Plan de Box-Behnken	54
25	Pelures de pomme de terre	61
26	Séchage à l'air libre	61
27	Protocole expérimental de préparation du charbon actif	63
28	Protocole expérimental de préparation du nanocomposite.	64
29	Spectre IRTF de l'échantillon matériau adsorbant	70
30	Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé.	71
31	Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Congo	73
32	Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B	73
33	Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction temps d'agitation	74
34	Modélisation du cinétique pseudo-premier ordre d'adsorption du colorant Rouge Congo	75
35	Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant Rhodamine B	75
36	Cinétique du pseudo second ordre l'adsorption du colorant Rouge Congo	76
37	Cinétique du pseudo seconde l'adsorption du colorant Rhodamine B	77
38	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de q_e	78
39	Evolution la quantité adsorbée du colorant Rouge Congo en fonction de C_e	80
40	Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de C_e	81
41	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	82
42	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Rouge Congo)	83
43	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$ (Rhodamine B)	84
44	Surface des réponses estimées	88

Résumé

Ce travail porte sur l'utilisation d'un bioadsorbant à base de la pelure des pommes de terre pour l'élimination de deux polluants organiques Rouge Congo et Rhodamine B.

Les valeurs trouvées des quantités maximales d'adsorption sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ce type de charbon actif traité pour l'élimination de micropolluants organiques. L'application des formes non-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 a été réalisée par la suite en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déduire le modèle mathématique qui relie le rendement d'adsorption avec les paramètres étudiés.

Mots clés : Bioadsorbant , Adsorption, Rouge Congo B, Rhodamine B, Optimization

Abstract

This work focuses on the use of a bioadsorbent made from potato peel for the removal of two organic pollutants, Congo Red and Rhodamine B.

The values found for maximum adsorption quantities are sufficiently high to justify the use of this type of activated carbon in water treatment, particularly for the removal of organic micropollutants. The application of non-linear forms of the adsorption isotherm laws enabled us to verify that the Langmuir model is the most appropriate for modeling adsorption processes. The thermodynamic study deduced that the adsorption process studied is spontaneous and endothermic.

A dye adsorption optimization study was then carried out using experimental design methodology to deduce the mathematical model linking adsorption yield with the parameters studied.

Key words: Bioadsorbent , Adsorption, Congo Red, Rhodamine B, Optimization

ملخص

يركز هذا العمل على استخدام مادة ماصة حيوية تعتمد على قشر البطاطس للتخلص من اثنين من الملوثات العضوية، الكونغو الأحمر والرودامين ب.

إن القيم التي تم العثور عليها لكميات الامتزاز القصوى عالية بما يكفي لتبرير استخدام هذا النوع من هذه المادة و التي هي عبارة عن كربون منشط معالج للتخلص من الملوثات العضوية الدقيقة. مكننا تطبيق الأشكال غير الخطية لقوانين متساوي الامتزاز من التحقق من أن نموذج لانجمير هو الأنسب لنمذجة عمليات الامتزاز. أدت الدراسة الديناميكية الحرارية إلى استنتاج أن عملية الامتزاز المدروسة تلقائية وأن العملية ماصة للحرارة.

ثم أُجريت دراسة تحسين امتزاز الصبغة باستخدام منهجية تصميم التجارب من أجل استنتاج النموذج الرياضي الذي يربط بين مردود الامتزاز والعوامل المدروسة.

الكلمات المفتاحية: الممتز الحيوي، الامتزاز، الكونغو الأحمر ب، الرودامين ب' التصميم التجريبي

Sommaire

Introduction Générale	2
<i>Chapitre I : Etude bibliographique sur la pollution et les colorants</i>	
Partie A: Généralités sur la pollution	
I.1.Introduction	3
I.2.Définition pollution	3
I.3. Types de pollution	4
I.4. Classification selon le type de polluant	5
I.5. Les trois sources de pollution	5
I.6.Les techniques d'éliminations des polluants émergents	6
Partie B: Les Colorants	
I.1.Généralité	8
I.2.Historique des colorants	8
I.3.Définition des colorants	9
I.4. Nature des colorants	10
I.5.Structure chimique des colorants	11
I.6. Classification chimique	13
I.7.Classification tinctoriale	15
I.8.Les substances colorantes le phénomène de coloration	17
I.9. Utilisation et application des colorants	17
I.10. Les colorants et leurs impacts environnementaux et la santé	17
I.11. Toxicité des colorants	19
<i>Références bibliographiques</i>	20
<i>Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption</i>	
Introduction	22
II.1.Historique du phénomène d'adsorption	22
II.2. Importance de l'adsorption	22
II.3.Définitions	23
II.4. Principe	23

I.5.Types d'adsorption	24
I.6. Description de mécanisme	26
I.7. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	27
II.8. isothermes d'adsorption	28
II.9.Cinétique d'adsorption	32
II.10. Etude des paramètres thermodynamiques	33
II.11.Domaine d'application de l'adsorption	34
II.12. Les adsorbants	34
<i>Références bibliographiques</i>	36
<i>Chapitre III : Notions théoriques sur le charbon actif</i>	
III.1.Généralité sur le charbon	40
III.2.Définitions	40
III.3. Le charbon actif comme adsorbant	41
III.4.Origine et procédé de fabrication du charbon actif	41
III.5. Formes du charbon actif	42
III.6. Les propriétés des charbon actifs	44
III.7. Le charbon actif et l'adsorption	46
III.8.Domaines d'application du charbon actif	47
III.9.Régénération du charbon actif	48
<i>Références bibliographiques</i>	50
<i>Chapitre IV : Plans d'expériences</i>	
IV.1. Introduction	52
IV.2.Choix de la stratégie expérimentale	52
IV.3. Plans de Box-Behnken	54
IV.4.Propriétés des plans de Box-Behnken	56
IV.5. Avantages des plans de Box-Behnken	56
Références	57

<i>Partie expérimentale</i>	
1) Introduction	59
2) Réactifs et appareils	59
3) Protocole expérimental de la préparation du matériau adsorbant	61
4) Caractérisation	65
5) Méthode de dosage	66
6) Réalisation du procédé d'adsorption	66
7) Etude cinétique	67
8) Effet de la quantité du matériau bioadsorbant	67
9) Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	67
10) Etude de l'effet de la température	67
11) Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	68
Référence	69
<i>Résultats et discussions</i>	
Introduction	70
I -Caractérisation	70
II - Etude expérimentale d'adsorption des colorants utilisés	72
II.1 Etablissement des courbes d'étalonnages	72
II.2 Etude cinétique	73
II.3 Effet de la quantité d'adsorbant	78
II.4 Effet de la concentration initiale du colorant	79
II.5 Etude thermodynamique	82
III. Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	84
Conclusion générale	

Introduction Générale

La question de la pollution de l'environnement demeure un enjeu crucial, alimenté par la persistance des activités industrielles qui engendrent une variété de polluants, notamment les effluents industriels. Les déversements provenant de l'usage massif de fertilisants, de pesticides, de colorants, ainsi que de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques, demeurent parmi les principales sources de pollution environnementale.

Pour résoudre efficacement ce problème urgent et complexe des eaux usées industrielles, diverses techniques ont été développées. Parmi celles-ci, on compte les procédés d'adsorption, la précipitation chimique, la floculation, l'électrolyse, ainsi que les procédés membranaires. Ces derniers se révèlent particulièrement efficaces pour traiter une gamme variée de polluants.

L'utilisation de charbons actifs dans le processus d'absorption peut offrir une alternative simple et économique aux méthodes de traitement physico-chimique traditionnelles. Ces charbons actifs sont particulièrement utiles dans le traitement des eaux usées industrielles, en raison de leur capacité d'adsorption élevée, résultant de leur grande surface spécifique.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but d'étudier le processus d'élimination de deux colorants : Rouge Congo et Rhodamine B par adsorption sur charbon actif préparé à base des pelures de pommes de terre.

Ce document est structuré en trois parties :

- La première partie, consacrée à une revue bibliographique constituée de trois chapitres :
 - ✓ Chapitre I : il est divisé en deux parties : Généralités sur la pollution et une synthèse bibliographique sur les colorants.
 - ✓ Chapitre II : Notions théoriques sur l'adsorption (type, mécanisme, cinétique, isotherme, thermodynamique, paramètres d'influence) .
 - ✓ Chapitre III : une présentation théorique du charbon actif, sa fabrication, ses propriétés, ses applications industrielles et sa régénération.
 - ✓ Chapitre IV : Une revue bibliographique sur les plans d'expériences.
 - La deuxième partie : Dans cette partie, on a présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les produits et appareils utilisés.
 - La troisième partie : Présentation et interprétation des résultats obtenus, notamment ceux découlant de l'étude paramétrique et de la méthodologie des plans d'expérience.
- L'étude est finalisée par une conclusion générale où les principaux résultats obtenus sont mis en évidence.

Chapitre I

***Etude bibliographique sur la pollution et les
colorants***

I. Partie A : Généralités sur la pollution :

I.1.Introduction :

La pollution est devenue l'une des plus grandes préoccupations de notre époque. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), des millions de personnes meurent chaque année prématurément à cause de la pollution de l'air. Jamais auparavant autant de produits chimiques d'une innocuité non prouvée n'avaient été mis en circulation, contaminant la planète entière. Les terres agricoles deviennent de plus en plus stériles à cause de l'utilisation d'engrais chimiques et de pesticides ; quant à l'océan, bien que le « septième continent de plastique » ait été découvert en 1997, il accumule des micros déchets non dégradables. Cependant, face à ces problèmes, la mobilisation internationale reste faible [1].

I.2.Définition pollution :

La pollution est la dégradation ou l'altération de l'environnement, généralement associée aux activités humaines, par la diffusion directe ou indirecte de substances chimiques, physiques ou biologiques potentiellement toxiques pour les organismes vivants ou perturbant plus ou moins le fonctionnement naturel des écosystèmes. . Outre son impact sur la santé humaine et animale, elle peut entraîner la délocalisation ou l'extinction de certaines espèces incapables de s'adapter aux changements du milieu naturel [2].

D'autre part, La pollution regroupe de manière indifférenciée toutes les externalités négatives liées à l'activité humaine. La génération de déchets solides, de particules en suspension ou d'éléments chimiques présents dans le sol, l'air et même l'eau [3].



Figure 1 : Pollution atmosphérique

I.3. Types de pollution :

1.3.1. Pollution de l'air :

La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique) est un changement dans la qualité de l'air Capacité à être caractérisé par la mesure de contaminants chimiques, biologiques ou physiques Présent dans l'air et entraînant des conséquences néfastes sur la santé humaine Produits biologiques, climatiques ou matériels. Ces contaminants peuvent être d'origine naturelle ou être les facteurs humains, impliquant l'atmosphère et/ou les espaces clos (véhicules, maisons, usines, bureaux). Ils constituent souvent des mélanges de polluants, par ex. Particules en suspension ou autres substances, leur concentration et leur durée d'existence Suffisant pour produire des effets toxiques et/ou écotoxiques. Ils peuvent interagir avec la lumière (Pollution photochimique) [4].

1.3.2. La pollution des sols:

Le sol sous nos pieds ne peut pas être défini uniquement comme un ensemble de Oroches, de terre et de limon. Chaque mètre carré est unique par sa composition, sa structure et la vie qu'il contient et facilite. Certaines contiennent davantage de roches riches en certains minéraux, d'autres sont riches en résidus végétaux et contiennent de petites quantités d'air et d'eau [5]. La pollution des sols implique l'altération de la surface de la terre avec des produits chimiques nocifs pour la vie, nuisant aux écosystèmes et à notre santé.

Les changements dans la qualité des terres peuvent provenir de différentes causes et, là encore, avoir de nombreuses conséquences pouvant conduire à de graves problèmes de santé qui affectent gravement la vie végétale et animale, ainsi que la santé humaine. Par exemple, la contamination se produit par l'agriculture, la contamination de l'eau potable ou d'irrigation qui affecte l'équilibre de l'écosystème, ou par contact avec ces lieux contaminés, ou encore par le simple fait que l'eau provienne de ces lieux. Malheureusement, ce problème n'est pas toujours résolu et parfois l'état des sols n'est que partiellement restauré, conduisant directement à la dégradation de la zone [6].

1.3.3. Pollution de l'eau:

L'eau est l'une des ressources naturelles les plus importantes sur terre. Plus de 70 % de la surface terrestre est recouverte d'eau. Bien qu'il y ait beaucoup d'eau, les humains ne peuvent en consommer qu'environ 0,3 %. Même si une grande partie de la surface de la Terre et de notre corps est constituée d'eau, les humains continuent de polluer diverses sources d'eau. Les principales causes de pollution de l'eau due à la croissance démographique sont les déchets industriels, les eaux usées et autres déchets.

La pollution de l'eau désigne les modifications physiques, chimiques ou bactériologiques des sources d'eau naturelles, qui ont un impact néfaste sur la protection de l'environnement naturel. Elle constitue une menace directe pour tout ce qui vit dans et autour de l'eau (animaux et plantes), ainsi que pour la santé, la sécurité et le bien-être des consommateurs et utilisateurs [7].

I.4. Classification selon le type de polluant :

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

I.4.1 Pollution physique :

On parle de ce type de pollution lorsque la structure physique du milieu pollué change. Affecté par divers facteurs. Y compris pollution mécanique (eaux usées solides), pollution thermique (eau de chauffage dans les usines) et nucléaire (pollution nucléaire) Éléments radioactifs provenant d'explosions d'armes nucléaires, restes de centrales atomiques et Accident nucléaire) [4].

I.4.2. Pollution chimique :

De nombreux produits chimiques (par exemple les hydrocarbures, le DDT et les PCB) sont rejetés dans l'océan dans le cadre du trafic maritime, de l'industrie, de l'agriculture et des activités urbaines, ou s'accumulent dans l'océan (par exemple les débris plastiques). Les cétacés semblent particulièrement sensibles à cela et présentent des niveaux élevés de mercure et de plomb. Même si relativement peu de recherches ont été menées sur les effets de cette pollution, ses effets sur les cétacés sont dangereux, voire mortels : système immunitaire affaibli (et donc surexposition aux maladies), effets sur les hormones, intoxications néonatales, échouages [8].

I.4.3. pollution biologique :

Il s'agit de l'introduction d'espèces étrangères ou d'organismes génétiquement modifiés dans un environnement différent, où ces organismes se reproduisent et se reproduisent dans l'environnement dans lequel ils sont établis ; par conséquent, leur contrôle ou leur éradication est extrêmement difficile [9].

I.5. Les trois sources de pollution:

I.5.1. Les rejets urbains:

Du fait de la collecte et du traitement des eaux usées ménagères, les activités Industries domestiques, artisanales et tertiaires et ruissellement des eaux pluviales zone urbaine [10].

I.5. 2. Les rejets industriels:

En Bretagne, les parts relatives des différents secteurs sont estimées à 50% Agriculture, 35 % d'émissions urbaines, 15 % d'industrie. Ces proportions varient selon le type de pollution,

les proportions d'origine industrielle sont Par exemple, plus élevées pour certains polluants toxiques [11].

I.5.3. Les rejets agricoles :

À mesure que l'eau de pluie s'infiltré dans le sol et s'écoule, Epannage de produits chimiques sur les sols, activités maraîchères et élevage [10].

I.6. Les techniques d'éliminations des polluants émergents:

Perturbateurs endocriniens, médicaments, Les produits cosmétiques et phytosanitaires représentent les quatre principales catégories de contaminants Les soi-disant « émergents ». La cristallisation de ces diverses substances dans notre conscience Grâce en partie aux progrès réalisés en chimie analytique instrumentale, il se démarque aujourd'hui et quantifier l'invisible, voire l'inattendu hier. En revanche, la propagation de ces composés À tout moment dans notre environnement qui est clairement attribuable à l'activité humain [11].

Dans le processus d'élimination des contaminants émergents, on distingue Procédé de séparation par membrane (filtration et osmose inverse), procédé Adsorption sur charbon actif, ozone, irradiation ultraviolette et processus d'oxydation Avancé (UV/H₂O₂, O₃/UV, Fenton, etc.). La microfiltration est une technologie de séparation qui utilise des membranes poreuses Le diamètre moyen des pores est de l'ordre du micron (généralement entre 0,1 et 10 µm), tandis que l'ultrafiltration peut retenir des substances dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm.

Les filtres d'ultrafiltration sont les plus efficaces µ Ils ont la capacité d'éliminer les contaminants sont plus visibles qu'avec les membranes de microfiltration. Composé Les anti-inflammatoires et les antibiotiques sont difficiles à éliminer avec ces médicament Technologie de filtration [12]. Élimination de 13 substances étudiées Microfiltration et ultrafiltration de produits pharmaceutiques.

Le taux d'élimination est inférieur à 5% L'exception était le diazépam, qui avait un taux de rétention de 89 %. La taille des pores de la membrane utilisée dans la nano filtration était d'env. Nanomètre. Cette technologie se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Il permet Sépare les composants d'une solution dont la taille est proche du nanomètre, donc son nom. Sels ionisés monovalents et composés organiques non ionisés (en masse) Une molarité inférieure à environ 200 à 250 g mol⁻¹ n'est pas retenue par ce type de membrane. Sels d'ions polyvalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfate, etc.) et composés D'autre part, les composés organiques non ioniques ayant des masses molaires supérieures à environ 250 g mol⁻¹ sont Forte retenue [13].

I. Partie B: Les Colorants

I.1.Généralité :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, notre nourriture, nos cosmétiques, nos médicaments, etc. Ces colorants deviennent de plus en plus synthétiques par rapport aux colorants naturels en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs. Les colorants de synthèse constituent aujourd'hui un véritable capital industriel et capital de la chimie moderne. La diversité structurale des colorants synthétiques résulte à la fois de la diversité des groupes chromophores qui les composent (groupes azoïques, anthraquinones, triarylméthane et phtalocyanine) et de la diversité des technologies d'application (ombrages réactifs, directs, dispersés et réducteurs). Les vêtements que nous portons sont fabriqués à partir de fibres textiles qui sont teintés avec différentes teintures pour leur donner leur couleur définitive. Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de ces vêtements apportera une pollution de plus en plus grave et dangereuse aux citoyens. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui une large classe de composés. La production mondiale de ces colorants synthétiques est estimée à 800 000 t·an⁻¹. Une partie de ce colorant (environ 140 000 t·an⁻¹) est rejetée lors des étapes de fabrication et de teinture des tissus. L'industrie textile, notamment dans les étapes de teinture et de finition, utilise principalement des produits chimiques nocifs pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et provoque une pollution des eaux de surface et souterraines [14].

I.2.Historique des colorants :

L'humanité a toujours été fascinée par la couleur, c'est un concept fondamental dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat, mais elle peut aussi devenir un signe d'identification, une marque de classe ou un moyen d'exprimer des émotions. Jusqu'au milieu du XIXe siècle, les teintures utilisées étaient d'origine naturelle. Pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse et l'hématite et des ancrés sont utilisés. De plus, des colorants naturels organiques sont également utilisés, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont des composés aromatiques principalement à partir de plantes, comme l'alizarine, l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 lorsque le chimiste britannique W. H. Perkin a tenté de synthétiser de la quinine artificielle pour traiter le paludisme, Obtenant le premier pigment synthétique, qu'il appelle « violet » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et installé une ligne de production qui permettrait D'autres suivirent bientôt. De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire Le benzène a été

découvert en 1865 à Kekulé. Ainsi, au début du XXe siècle, les teintures Les colorants synthétiques ont presque complètement remplacé les colorants naturels. Là La production mondiale de colorants synthétiques en 1991 était estimée à 700 000 tonnes/an (pas de données récentes sur la production actuelle). Consommation de pigments et L'industrie textile tunisienne consomme 2 646 tonnes/an de pigments ; Produits chimiques auxiliaires Atteignant 1 622 tonnes/an. Quant à la consommation d'eau Dans ce département, il ressort que le département finition a consommé 11 418 m³ /que Volume de lavage du jean, 10 029 m³ /ciel. Il existe environ 8 000 colorants synthétiques. Chimiquement différents, Il y a 40 000 noms commerciaux répertoriés dans le Color Index. Chaque Les colorants sont classés par code, indiquant leur type, leur teinte et leur couleur. Numéro de commande (exemple : CI Acid Orange 7) [15].

I.3.Définition des colorants :

Un colorant est défini comme un produit capable de colorer une substance manière durable. Il comporte des groupes qui lui donnent de la couleur : appelés Chromophores et groupes qui permettent leur auto-fixation de couleur) [16]. Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La conversion de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion, transmission ou diffusion corporelle est due à l'absorption sélective de l'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La relation entre la longueur d'onde et la couleur émise est indiquée dans le (Tableau I.1) [17].

Couleur		longueur d'onde	fréquence
		(1 nm = 10 ⁻⁹ m)	(1 THz = 10 ¹² Hz)
ultra-violet		<400 nm	> 750
violet		400 à 462 nm	750
bleu		462 à 500 nm	650
vert		500 à 577 nm	600
jaune		577 à 600 nm	520
orange		600 à 625 nm	500
rouge		625 à 670 nm	533
infra-rouge		>670 nm	< 428

Tableau 1 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise

I.4. Nature des colorants :

Il existe deux grandes catégories de colorants à savoir les colorants naturels et les colorants synthétiques:

I.4.1. Colorants naturels :

La plupart des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits de plantes, d'arbres ou Lichens d'origine animale, extraits d'insectes, tels que la cochenille, ou de des mollusques comme le violet et même des micro-organismes [18].

- La couleur bleue est obtenue à partir de l'indigo, une légumineuse.
- La couleur rouge est extraite de la racine de garance.
- La couleur jaune est extraite du safran.



Figure 2 : la cochenille



Figure 3 : l'indigo



Figure 4 : Le safran



Figure 5 : Les racines de garance

I.4.2. Les colorants synthétiques :

Ce sont des composés à base de molécules telles que le benzène, Issu de la distillation du charbon. C'est grâce à une série de processus chimiques, Correspond généralement à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans le produit Commencez par un élément

ou un groupe spécifique à partir duquel l'intermédiaire est constitué. Ceux-ci serviront à fabriquer la teinture finale. Les colorants synthétiques comprennent Les propriétés peuvent être adaptées avec précision à leur objectif, dominant aujourd'hui Marcher [19].

I.5. Structure chimique des colorants:

Les colorants sont des composés colorés possédant une partie chromophore et des groupes chimiques pour interagir avec la fibre (groupements « réactifs ») ou avec leur milieu solvant (groupements solubilisant ou dispersants). Les colorants sont donc soit solubles, soit dispersables dans un liquide (généralement l'eau). Ils peuvent se fixer sur un matériau fibreux par différentes liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) ou simplement par incorporation en masse dans le matériau de type thermoplastique (pigments colorés incorporés dans la structure du polymère lors de sa fabrication). Le terme « colorant » désigne deux types de substances différents. La molécule de colorant est constituée d'un auxochrome et d'un chromophore et solubilisant. Il doit présenter une affinité pour la fibre et/ou le filament à teindre (propriété d'« attraction » physico-chimique du colorant pour le substrat) [20].

I.5.1. Le groupement chromophore :

Cela permet une absorption importante de la lumière dans le visible ou l'ultraviolet. Ainsi, il représente la partie correspondant à la couleur de la composition. Les trois chromophores les plus importants dans les colorants organiques sont l'azobenzène, le triphénylméthane et l'antraquinone [21].

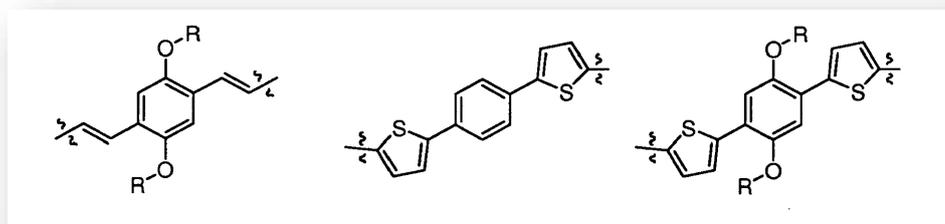


Figure 6 : Le groupement chromophore

I.5.2. Le groupement auxochrome :

Dans la région de la lumière visible, l'absorption se déplace vers des longueurs d'onde plus longues, Cela est dû à la présence et au couplage de groupes auxiliaires dans les molécules colorantes. Chromophore. Par conséquent, les pigments auxiliaires sont la partie qui affecte l'intensité de la coloration. Fixant efficacement le colorant au support, l'effet sera meilleur si la fréquence d'absorption est réduite. Appelé pigment rouge. L'absorption se déplace alors vers des longueurs d'onde plus longues (vers l'infrarouge). Cependant, si la fréquence d'absorption

augmente et que l'absorption diminue, l'effet est considéré comme soustractif. Se déplace ensuite vers des longueurs d'onde plus courtes (vers la lumière ultraviolette). Connexions dans les molécules Les colorants organiques créent un chromogène entre un chromophore et un auxochromophore [21].

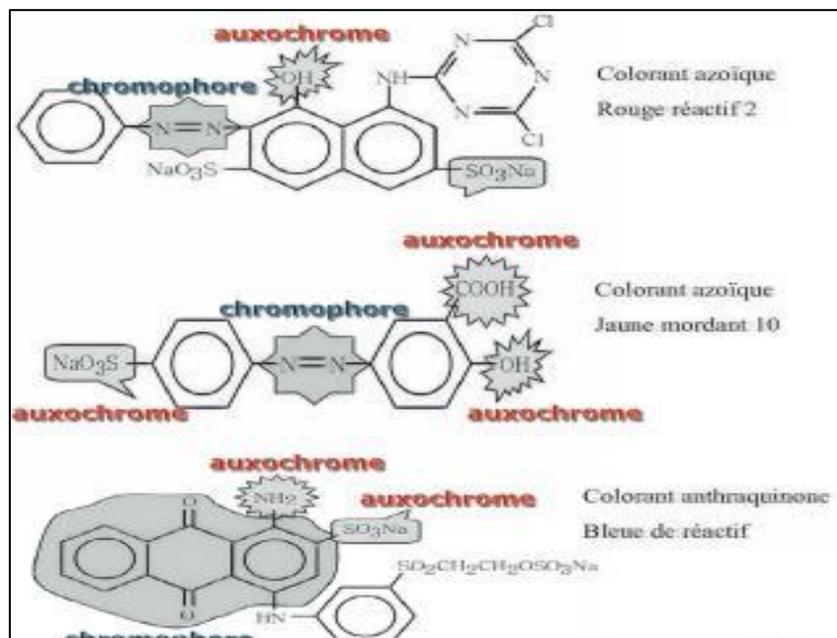


Figure 7:Le groupement auxochrome

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($-NO$ ou $-N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($=C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($-HO$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulfure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

Tableau. 2:principaux de groupement chromophores et auxochromes

I.5.3. Le groupement solubilisant :

Il augmente la solubilité du colorant afin qu'il puisse être appliqué en milieu aqueux [19].

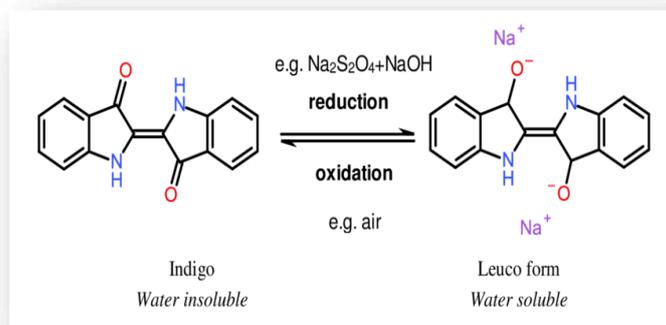


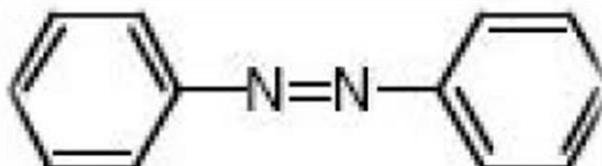
Figure.8 : Le groupement solubilisant

I.6. Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique est basée sur les propriétés du colorant Regroupement des chromophores :

✓ Les colorants azoïques :

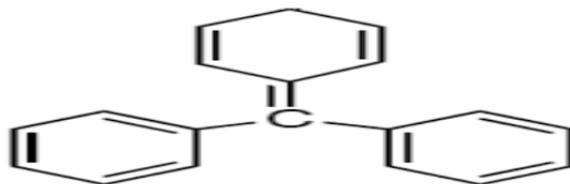
Sont des composés organique avec un groupe fonctionnel $\text{R-N=N-R}'$, où R et R' sont généralement des groupes aryle. C'est une famille d'une grande importance commerciale Composés azoïques [22]. En fait, le terme « azoïque» désigne une double liaison N=N en structure molécules de colorant [23].



✓ Les colorants triphénylméthanes :

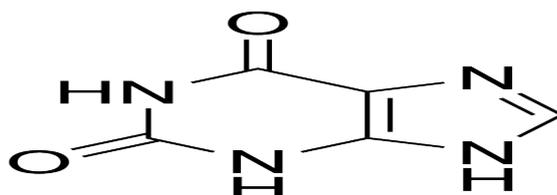
Les colorants triphénylméthanes sont dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure A trois cycles benzéniques attachés au carbone central. Nous avons trouvé cette structure de base dans un grand nombre de composés Matière organique colorée. Colorants triphénylméthane et Leurs dérivés hétérocycliques sont les plus anciens Une classe de colorants synthétiques. Beaucoup moins pour le moment Plus important que les colorants azoïques, Les anthraquinones, qui conservent une certaine valeur commercial car ils peuvent couvrir l'ensemble Gamme tonale. Le triphénylméthane est largement utilisé dans l'industrie Fabricants de papier et de textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur but n'est pas Ne

se limite pas à l'industrie. On les retrouve également comme marqueurs dans le domaine médical Biologique et comme agent antifongique chez le poisson et la volaille [16].



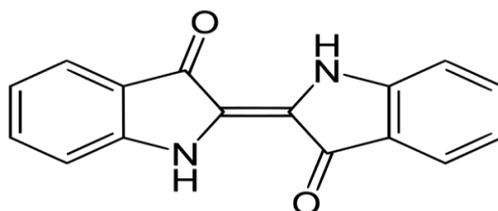
✓ Les colorantes xanthines :

Les colorantes xanthines sont des composés qui composent les dérivés halogénés de la fluorescéine. Ils sont fortement fluorescents et possèdent des propriétés telles que : marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement dans les rivières souterraines. Ils sont également utilisés comme colorants dans les aliments, les cosmétiques textiles et l'imprimerie [24].



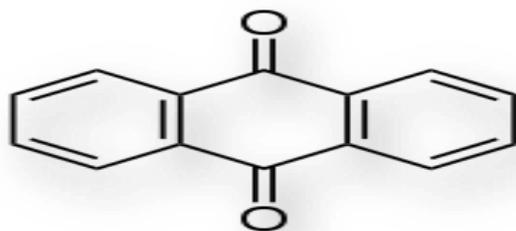
✓ Les colorantes indigoïdes :

Les colorants indigoïdes prennent leur nom de la couleur indigo dont ils dérivent. Par conséquent, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent des effets hypochromes importants avec des teintes qui vont de l'orange au turquoise [25]. Colorants Les indigoïdes sont utilisés pour colorer les textiles, pour ajouter des additifs aux produits pharmaceutiques, pour la confiserie et pour les diagnostics médicaux [26].

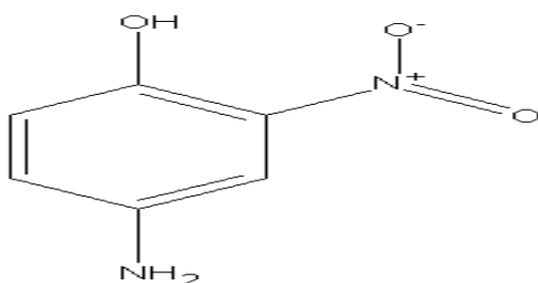


✓ Les colorantes anthraquinoniques :

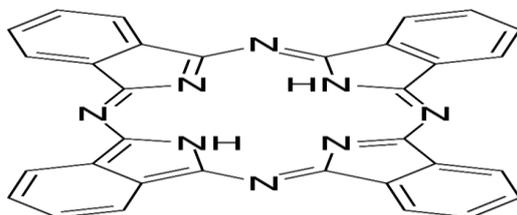
Sont les principaux colorants commerciaux après les colorants azoïques. Ils l'ont fait. Le chromophore est un noyau, selon des formules générales dérivées de l'anthracène. Des groupes hydroxyles ou amino peuvent être attachés à un quiconque [27].



✓ **Les colorantes nitrés et nitrosés** : Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants limitée en nombre et ancienne. Ils sont actuellement encore utiles, du fait de leurs bas prix très lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par un groupe Nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].



✓ **Les phtalocyanine** : La structure complexe des phtalocyanines est caractérisée par un atome métallique central. Voici les informations nécessaires. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un benzène. (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [28]



I.7. Classification tinctoriale :

Si un fabricant de matières colorantes s'intéresse à la classification chimique, Les teinturiers préfèrent classer par domaine d'application. Juste comme ça, il a appris La solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour diverses fibres et son Caractère fixe. Selon que la liaison colorant/substrat est forte ou non, sa force est variable. Formes ioniques, hydrogène, van der Waals ou covalentes. Nous différencions catégorie. Cette fois la coloration est définie par des auxiliaires.

✓ **Les colorants anioniques (ou acides)** : Grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont solubles dans l'eau. Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie). Quelques fibres acryliques modifiées en bain légèrement acide. Les liaisons ioniques entre

la partie acide sulfonique du colorant-fibre engendrent l'affinité. Colorant et les groupements amino des fibres textiles [29].

✓ **Les colorants basiques (ou cationiques) :**

Les sels d'amines organiques sont appelés colorants basiques ou cationiques, ce qui les confère. Une bonne soluble dans l'eau. Il y a des liens entre les sites cationiques des colorants et eux. Les sites ioniques des fibres. En phase de disparaître dans la laine et la peau. Les fibres acryliques ont renforcé l'intérêt pour ces colorants. Les nuances sont très vives et résistantes grâce à elles [30].

✓ **Les colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'influence d'une seule personne Agent réducteur, diphonie de sodium (Na_2SO_8), un colorant de cuve qui produit ses dérivés incolores C'est-à-dire que le produit de réduction est incolore ou blanc et facilement soluble dans l'eau. Dérivés leucocytaires Montre une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. En s'oxydant dans l'air ou en utilisant des agents oxydants, les colorants originaux insolubles dans l'eau ont été Régénération au sein des fibres [30].

✓ **Les colorants de mordants :**

Ils contiennent souvent des ligands fonctionnels qui réagissent fortement avec les sels. L'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer confèrent des propriétés différentes Complexes textiles colorées [31].

✓ **Les colorants directs :**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former une charge positive ou Électricité statique négative attirée par la charge de la fibre. Leurs caractéristiques sont Affinité pour les fibres celluloses sans utilisation de mordants, associées à des structures planaires leurs molécules [32].

✓ **Les colorants dispersés :**

Les colorants dispersés, également appelés plastosolubles, sont appliqués sous forme de fine poudre dispersée dans le bain de teinture et sont très peu solubles dans l'eau. Lors d'une teinture à haute température, ils ont la capacité de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y adhérer. La plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester, sont teintées avec des colorants dispersés [14].

✓ **Les colorants alimentaires :**

L'utilisation de ces colorants alimentaires reflète nos habitudes alimentaires et Société de consommation faste Food au réfrigérateur, désir du consommateur Des produits « exotiques

» pour toutes les saisons, comme le beurre jaune et les glaces Les pistaches sont vertes et les consommateurs sont souvent confus face à la couleur. Insolite et même aussi naturelle que les pommes de terre "Black Vilotte" la pulpe est d'un beau violet Le colorant alimentaire est utilisé pour ajouter de la couleur aux aliments nourriture, ou restaurer sa couleur d'origine [32].

I.8. Les substances colorantes le phénomène de coloration :

Il n'est pas nécessaire de faire la distinction entre ces substances : les colorants, les pigments et les pigments pour laque :

*Les colorants : sont des substances qui peuvent être diluées dans des solutions et utilisées pour donner des couleurs.

*Les pigments : sont des substances insolubles qui sont utilisées dans l'industrie pour produire des couleurs.

*Les pigments laqués sont des couleurs solubles qui sont fixées sur un matériau minéral. Ont observé qu'il est possible de réduire la substance de coloration organique à une substance non colorante [33].

I.9. Utilisation et application des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [34] :

♣ Dans l'industrie textile, En fourrure, cuir (textiles pour l'habillement, Décoration, construction, transport, textiles médicaux, etc.).

♣ Dans l'industrie du plastique (pigments).

♣ Dans le secteur de la construction : peintures (pigments).

♣ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)

♣ Dans l'industrie cosmétique.

♣ Industrie agroalimentaire (colorant alimentaire).

♣ Utilisé dans les carburants et les huiles dans diverses industries.

♣ Dans l'industrie de l'imprimerie (encre, papier)

I.9. Les colorants et leurs impacts environnementaux et la santé :

I.9.1. Sur l'environnement :

* **Eutrophisation** : Les colorants libèrent des nitrates sous l'action de micro-organismes Phosphates en milieu naturel. Trop d'introduction de ces ions minéraux Significativement toxique pour la vie des poissons et altère les rendements en eau boire. Leur consommation de plantes aquatiques accélère leur reproduction anarchie et conduisant à un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse Dans les parties les plus profondes des rivières et des marigots [35].

* **Sous oxygénation** : Lorsque de grandes quantités de matière organique sont fournies à l'environnement par des émissions ponctuelles que les processus naturels de régulation ne parviennent plus à compenser. Les bactéries consomment de l'oxygène. Manahan estime la dégradation entre 7 et 8 mg L'absorption de la matière organique par les micro-organismes est suffisante pour consommer l'oxygène qu'elle contient dans un litre d'eau [36].

* **La couleur, la turbidité, l'odeur** : L'accumulation de matière organique dans les cours d'eau entraîne Mauvais goût, croissance bactérienne, odeur de peste et décoloration anormal. Wilmot et coll. Évaluer comment l'œil peut percevoir la couleur A partir de 5 µg/L chez l'homme. En plus de leur aspect inesthétique, les colorants présentent les caractéristiques suivantes : Peut interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, empêchant ainsi la propagation de la lumière Photosynthèse des plantes aquatiques [37].

I.9.2 .Sur la santé :

Compte tenu des différents risques d'intoxication, il existe un réel danger pour la santé humaine. Produits chimiques auxquels les humains sont exposés. Des études montrent Effets toxiques des colorants sur la santé humaine. Bien sûr, tout comme les colorants aminés Peut souvent provoquer une irritation cutanée et une dermatite. Réaction allergique, Parfois observé avec divers colorants dans l'asthme, notamment dans la dermatite eczémateuse Azoïques, amines anthraquinoniques et certains colorants naphthaléniques (chéilite). Les colorants aminés synthétiques présentent des risques Cancérogènes, tumeurs urologiques, en particulier tumeurs bénignes et malignes vessie. Les femmes qui utilisent du gel capillaire signalent une maladie granulomateuse pulmonaire Coloré et parfumé plusieurs fois par jour pendant des années. De plus, l'effet L'exposition des travailleurs de l'industrie textile aux colorants est préoccupant. Traverser par conséquent, les résultats indiquent qu'une augmentation du nombre de cancers de la vessie est observée dans les travailleurs de l'industrie textile sont liés à leur exposition à long terme aux colorants azoïques. La plupart des colorants azoïques ne sont pas toxiques au départ, à l'exception de ceux qui contiennent Amines libres.

Cependant, la réduction de ces colorants (rupture des liaisons azoïques) produit une forme des amines aromatiques connues pour être mutagènes et cancérigènes. Comme exemple. On peut citer : la 1,4-phénylènediamine, le 1-amino-2-naphtol, la benzidine et la benzidine Remplacé par la toluidine. Par conséquent, le traitement des eaux usées contenant des colorants est important protéger l'environnement [38].

I.10 Toxicité des colorants:

Les eaux usées de l'industrie textile causent de très graves problèmes environnementaux Sérieux. En raison de sa production à grande échelle et de sa large application, Les colorants

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

synthétiques provoquent une grave pollution de l'environnement un facteur de risque très grave pour la santé publique [39]. Industrie textile lors des différents procédés de fabrication textile, une certaine proportion de polluants est rejetée dans les cours d'eau Beaucoup de colorant (10% à 15%). En effet, aux différentes étapes de teinture, perte importante de colorant due au manque d'affinité avec la surface à teindre [40].

Références bibliographiques :

- [1] F.Jarrige, T. Le Roux , " La Contamination du monde Une histoire des pollutions à l'âge industriel ", pages 11 à 20. (2017)
- [2] Définition de la pollution donnée par la Directive européenne, "Toupticionnaire":
Le dictionnaire de politique, 2000
- [3] B. Marine, "L'histoire des ordures : de la préhistoire à la fin du dix-neuvième siècle",
Vertigo - la Revue électronique en sciences de l'environnement [En ligne], vol, 13, 2013.
- [4] M.allah. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued(2018)
- [5] " La pollution des sols et des terres : généralisée, nocive et croissante ",2021.
- [6] A. Decrouy. " Pollution du sol - Causes, conséquences et solutions",2021.
- [7] " La pollution des eaux, ses origines et natures diverses", 1 octobre 2022.
- [8] Y.Lévi, " Groupe international d'étude de la pollution chimique, dans Environnement, Risque santé", vol, 18, page 159,2019.
- [9] O. Insaf and Noria, " La pollution biologique",2020.
- [10] " Qu'est-ce qu'un effluent et comment les traiter», JC France Industriel, 2022.
- [11] S. RAMSEIER, P. EDDER2 et Jean-Luc LOIZEAU, " Polluants émergents; stratégie de surveillance de la contamination des eaux de surface», Polluants émergents; stratégie de surveillance de la contamination des eaux de surface et implications pour le traitement des eaux potables ,2019.
- [12] " La pollution de l'eau d'origine industrielle" - panorama, Bretagne, page 10, 2008.
- [13] O.KACHEHA HAYAT, H.MARWA, B.Amara Zineb, " bibliographique sur la synthèse d'un composite a base HDL-Charbon et leur application dans l'adsorption de micropolluants". Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued .2021
- [14] H .Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D.Barillier, L. Chekir-Ghedira et R. Mosrati "Textiles dyes as a source of waste water contamination: screening of the toxicity and treatment methods", Un article de la revue Re vue des Science de l'eau / Journal of Water, Vol.24, no.3, page. 209–238, 2011
- [15] S.HAMMANI,"A STADY ON TEXTILE DYE DEGRADATION BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES. APPLICATION TO THE DEPOLLUTION OF INDUSTRIAL EFFLUENTS". Université PARIS-Est ,2008.

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [16] L. Naidja, " Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption", Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010.
- [17] H.Rania, K.Maroua, M.Sara, " Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants", Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020.
- [18] B.HAOUED Zahrat el oula, " Biosorption d'un colorant en milieu aqueux sur différents déchet organique", Mémoire Master Académique UNIVERSITE KASDI MARBAH OUARGLA ,2016 .
- [19] B. Akila " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif " de Doctorat en Chimie Industrielle Université Mentouri Constantine ,2011
- [20] F .DIEVAL, J. François FAFET, L'expertise technique et scientifique de référence, 2022
- [21] Z. Jamal et N. Amina, "Méthodes de traitement des eaux polluée par les colorants " Mémoire Master Académique université M'SILA ,2019
- [22] IUPAC, Compendium de terminologie chimique, 2e éd. (le "Livre d'or") (1997). Version corrigée en ligne : (2006–) « composés azoïques ».
- [23] <http://www.dotapea.com/>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations.
- [24] D.KEBIRA Fatima, B .Zakaria, "Adsorption du Telon et du jaune Telon en solution aqueuse sur le charbon actif", mémoire master, université ABOU Beker Belkaid, Tlemcen ,2011.
- [25] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [26] E.Guivarch. " Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée <Electro-Fenton>. Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat de l'université de Marne- la Vallée, 2004.
- [27] N.BOUANIMBA, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre d'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université ConstantineI, 2014.
- [28] R.DJEBAR, " ETUDE DE LA DECOLORATION DU (BM) EN MILIEU HETEROGENE ET HOMOGENE ", mémoire master université Annaba, 2019.
- [29] R.KUMAR, M.A Barakat. Decolourization of hazardous brilliant green from aqueoussolution using binary oxidizeL cactus fruit peel. Chemical Engineering Journal ,2013.

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- [30] A. Narimane, C. Denia, " Adsorption du bleu méthylène par des boues modifiées chimiquement », mémoire master, université Ibn Khaldoun –Tiaret, 2015.
- [31] E. Gailliez-Degremont, *Polyamines adsorbées sur silice: caractérisation physicochimique: application au traitement des eaux: étude préliminaire (Doctoral dissertation, Lille 1)*, 1996
- [32] A. OUM CHIKH NADIA, "Extraction des colorants d'un aliment et leur caractérisation », Université Dr Moulay Tahar, Saïda, 2014
- [33] Z. Jamal, N. Amina, "Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants Méthodes de traitement des eaux polluée par les colorants ", mémoire master, université MOHAMED BOUDIAF - M'SILA ,2019
- [34] Z. Leila, "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photo-catalyse comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POA) ".Thèse magister, Université Batna, 2009
- [35] H. Rania, K. Maroua, M. Sara, "Elaboration d'un biofiltre pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants ", Université Kasdi-Merbah Ouargla, 2020.
- [36] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.
- [37] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC* .1998.
- [38] :Z. Meriem, " Etude et caractérisation d certains matériaux comme adsorbants ", Thèse de doctorat université de Constantine 3. 2011
- [39]. D.Knittel and E.Schollmeyer ".Prevention of waterpollution in dyeing processes of synthetic textiles" ,1996
- [40] O.Kecheha Hayat .H. Marwa. B.Amara Zineb. " Etude bibliographie sur la synthèse composite a la base HDL charbon et leur application dans l'adsorption de micropolluants". Mémoire mastre, Université d'EL oued ,2021.

Chapitre II :

***Généralités sur le phénomène
d'adsorption***

Introduction :

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui provoque notamment un changement de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène superficiel ne se confond pas avec l'absorption, phénomène profond. Il existe cinq types d'interface qui dépendent de la nature des deux phases impliquées : (gaz/liquide), (gaz/solide), (liquide/liquide), (liquide/solide) et (solide/solide). Pour chaque type d'interface nous pouvons distinguer le cas où ces phases sont des phases pures et le cas où elles forment un mélange. Dans cette étude, les phénomènes d'adsorption liés à l'interface liquide/solide, on sait donc que l'adsorption de liquides purs ou de liquides mélangés par des solides est généralement considérée comme une phase pure [1].

II.1. Historique du phénomène d'adsorption :

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Keyser en 1881. Il décrit et différencie la condensation des gaz sur les surfaces et leur adsorption, processus par lequel les molécules de gaz pénètrent dans une substance [2]. Le phénomène d'adsorption est désormais devenu un outil d'épuration et de traitement très nécessaire. On sépare les matériaux indésirables. Il est largement utilisé pour éliminer en plus des polluants organiques tels que les colorants, il a une large applicabilité dans le traitement des eaux usées [3].

II.2. Importance de l'adsorption :

L'adsorption se produit lorsqu'une surface solide est exposée à un gaz ou à un liquide : Il est défini comme la concentration ou l'augmentation de la densité d'une substance liquide autour de l'interface. Sous certaines conditions, il y aura une augmentation de la concentration d'un ingrédient particulier est perceptible, tandis que l'effet global dépend de la mesure de la zone d'interface. Par conséquent, tous les adsorbants industriels ont une grande surface spécifique (généralement bien supérieure à $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et donc très poreux.

Comme on le souligne souvent, l'adsorption revêt une grande importance technique. Donc, comme on le souligne souvent, l'adsorption revêt une grande importance technique. Donc, certains adsorbants sont utilisés à grande échelle, comme les dessiccants, les catalyseurs ou support de catalyseur, autres pour la séparation ou le stockage des gaz, purification de liquides, administration contrôlée de médicaments, contrôle de la contamination ou protection respiratoire. De plus, les phénomènes d'adsorption jouent également un rôle crucial.

De nombreuses réactions à l'état solide et mécanismes biologiques. Certains adsorbants sont utilisés à grande échelle, comme les dessiccants, les catalyseurs ou support de catalyseur, autres pour la séparation ou le stockage des gaz, purification de liquides, administration contrôlée de médicaments, contrôle de la contamination ou protection respiratoire. De plus, les

phénomènes d'adsorption jouent également un rôle crucial. De nombreuses réactions à l'état solide et mécanismes biologiques.

Une autre raison de l'utilisation généralisée de la technologie d'adsorption est son importance. Désormais axé sur la caractérisation des propriétés et de la texture de la surface des poudres. Idéal pour une utilisation comme peinture, entonnoir et ciment. De même, la mesure de l'adsorption est importante. Les matériaux poreux ont été étudiés dans de nombreux laboratoires théoriques et industriels, par ex. Argile, céramique et membranes. En particulier, l'adsorption des gaz est devenue une préoccupation majeure. Le programme le plus utilisé pour déterminer les superficies et les études de distribution soigneusement différentes tailles de poudre et de matériaux poreux [4].

II.3. Définitions :

L'adsorption est le phénomène de fixation de molécules fluides à la surface d'un objet. Solide, ce qui augmente la concentration de molécules de ce fluide à la surface du solide sans modifier le volume du milieu poreux [5].

C'est le processus physique et/ou chimique par lequel les substances s'accumulent aux interfaces. Entre phases, ces dernières peuvent être solide-liquide, liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-solide. Les adsorbats sont des substances qui sont éliminées de la phase liquide, les adsorbants sont : la phase solide où l'accumulation s'est produite [6].

II.4. Principe :

Les molécules sont transférées de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. On effectue ce processus au sein d'un grain d'adsorbant. Les surfaces spécifiques des matériaux adsorbants sont généralement développées sur des matériaux poreux industriels. Pendant l'adsorption d'une substance chimique, telle qu'une molécule polluante dans une solution aqueuse. Les différentes étapes du transfert de la phase liquide vers la phase solide peuvent être définies comme suit :

a-Diffusion externe : Les molécules de la phase liquide ou gazeuse sont transférées de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le déplacement de matière est influencé par le déplacement du liquide à travers la surface de l'adsorbant.

b- Diffusion interne: les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté.

c- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant. Après ces étapes, comme illustré dans l'illustration ci-dessous, l'élément à adsorber atteint le site d'adsorption où il est réellement retenu, en fonction de la force de liaison qui se forme (physisorption ou chimisorption).

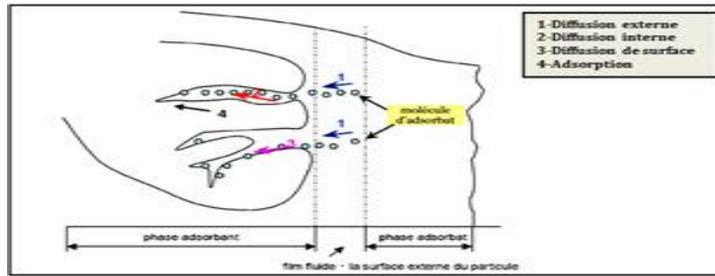


Figure 9 : Schéma simplifié du principe d'adsorption en phase liquide sur une particule de charbon actif

L'adsorption est un processus exothermique, ce qui signifie qu'elle se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées [7].

II.5.Types d'adsorption: on distingue deux types d'adsorption :

- ❖ Adsorption physique (physisorption)
- ❖ Adsorption chimique (chimiosorption).

II.5.1.Adsorption Physique (physisorption) :

Il s'agit d'un type physique d'adsorption, dû à la force d'interaction physique entre les atomes et les molécules de phase qui composent la couche superficielle solide Gaz ou liquide en contact avec un solide. Ces forces d'interaction impliquent Forces de Van der Waals et liaison hydrogène. Ils existent quoi qu'il arrive ou les propriétés des solides et des molécules adsorbées. Il y a encore du pouvoir Si un solide ou un gaz est de nature polaire, alors électrostatique (Coulomb). À ceci Les types d'adsorption impliquent une énergie plus faible, moins de 20 kcal/mol [8]. Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La vitesse à laquelle l'équilibre s'établit entre les phases adsorbées fluide corporel.
- La chaleur d'adsorption est fondamentalement la même que la chaleur d'absorption liquéfaction des gaz adsorbés.
- Réversibilité relativement facile et manque de spécificité. (Site web L'adsorption ne conduit pas à une adsorption spécifique).

L'adsorption physique se produit à basse température, l'adsorption moléculaire sur plusieurs couches (multicouche) [9].

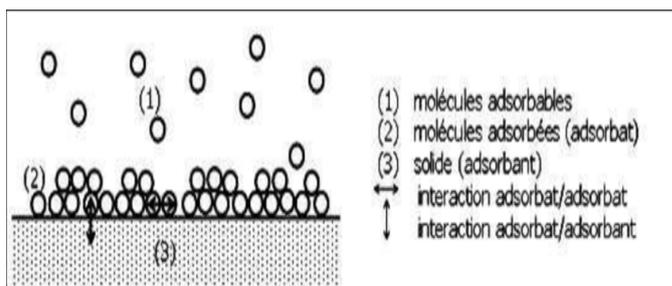


Figure 10: Schéma du principe de l'adsorption physique

II.5.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

La chimisorption ou chimisorption est de nature irréversible et lente. Très spécifiquement, elle s'accompagne d'une forte modification de l'énergie d'activation de l'adsorption. Les réactions chimiques se produisent en raison de changements profonds dans la répartition des charges des électrons. Molécules adsorbées : la force de liaison est la même que le type de force de liaison impliquée lors de la formation de liaisons chimiques.

Énergie d'adsorption supérieure à 80KJ.mol^{-1} : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut être réalisée en une seule couche ou en plusieurs couches, tandis que l'adsorption chimique n'est que des molécules uniques car il existe des liaisons de valence entre les molécules. Les adsorbants et adsorbants excluent la possibilité de multicouches. Donc D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit lors de la libération de l'adsorbant. La chaleur peut faire chauffer les solides [10].

* Le tableau ci-dessous représente une comparaison entre les deux types d'adsorption qui peuvent intervenir dans les mécanismes d'adsorption

Tableau 3 : 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 comparée à T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise enjeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

II.6. Description du mécanisme :

L'adsorption est généralement réalisée en quatre étapes. La figure II- 3 représente le matériau (adsorbant) avec les divers domaines où les molécules organiques ou inorganiques peuvent entrer en contact avec le solide.

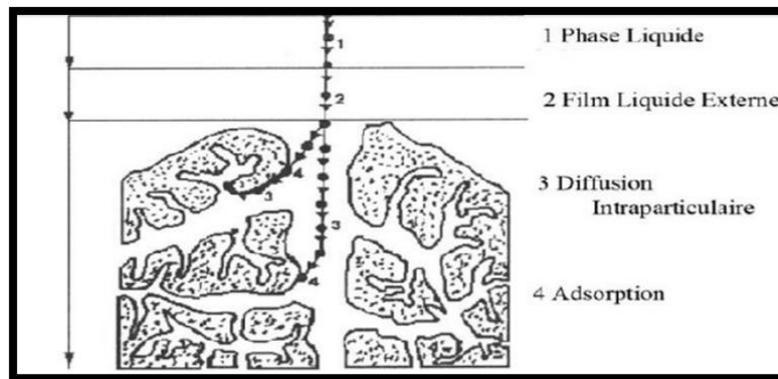


Figure 11 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbat de la phase externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extragranulaires de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- ✓ Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée la molécule est considérée comme immobile [11].

II.7. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat dépend de nombreux facteurs. Les principaux sont :

A) Propriétés de l'adsorbant.

B) Propriétés de l'adsorbat.

C) Les paramètres physico-chimiques du milieu. Alors les principaux facteurs sont :

a. Température : L'adsorption physique se produit à basse température (phénomène exothermique). L'adsorption chimique nécessite des températures plus élevées (phénomène endothermique). Cela nécessite de régler la température du processus dès le début. En pratique, il n'y a pas de changement significatif dans l'intervalle 5-20°C [12].

b.pH: Le pH a parfois un effet significatif sur les propriétés d'absorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont obtenus au pH le plus bas. Cette propriété est particulièrement adaptée à l'absorption de substances acides [13].

C.Surface spécifique: La quantité d'adsorption est directement proportionnelle à la surface de l'adsorbant pouvant entrer en contact avec l'adsorbant. Celle-ci est généralement différente de la surface spécifique totale du matériau. L'absorption n'est donc pas généralement pas directement proportionnelle à la surface spécifique du solide. Donc ça dépend. La surface accessible d'un matériau est parfois difficile à estimer [14].

d.Solubilité: plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus élevées à mesure que la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs présentent plusieurs relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique. La solubilité de l'adsorbant joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est élevée, plus l'adsorption est faible [15].

e.porosité: La porosité est liée à la distribution de la taille des pores. Il reflète la structure interne des adsorbants microporeux. La porosité du matériau adsorbant joue un rôle très important dans l'adsorption des substances organiques aromatiques. Pour les macromolécules, le carbone macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le carbone mésoporeux [16].

d.Polarité : Un soluté polaire a une affinité plus élevée pour un solvant ou un adsorbant polaire.

e.Structure de l'adsorbant : Il joue un rôle déterminant dans l'adhésion du substrat du fait de la granulométrie. En effet, plus la taille est petite, plus la zone de contact est grande. Ce qui augmente alors sa capacité de stockage. De plus, cette surface augmente lorsque le support est poreux. Les adsorbants industriels (principalement du charbon actif) produisent d'énormes surfaces spécifiques (600 à environ 1200 m².g⁻¹) [17].

II.8. isothermes d'adsorption :

Lorsque l'adsorbant et l'adsorbant entrent en contact, l'équilibre thermodynamique est atteint. L'équilibre entre les molécules adsorbées et les molécules existantes à la surface adsorbante en phase fluide. L'isotherme d'adsorption représente la relation entre la quantité d'adsorption et la concentration d'un soluté à l'équilibre à une température donnée. La forme de cette courbe permet de formuler des hypothèses sur les mécanismes en jeu ; adsorption monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non adsorbées... modèles multiples ont été développés pour les représenter [18].

II.8.1.Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La (figure II- 3) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

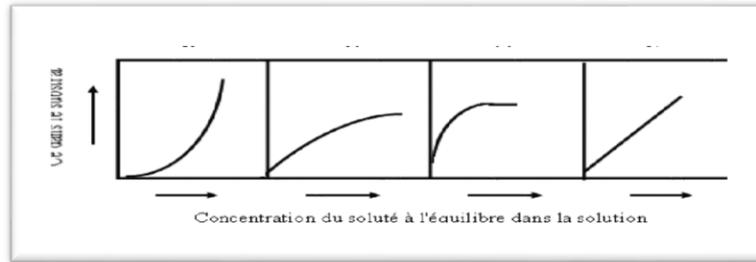


Figure 12: Classification des isothermes d'adsorption

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

- Le solvant s'adsorbe dans la même position que le soluté. Cela signifie Il existe une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Nombre de sites pouvant accueillir des molécules de soluté Lorsque la quantité d'adsorption augmente, la surface du solide diminue.
- Orientation des molécules de surface. On peut donner l'exemple des molécules Adsorbé sur les surfaces verticalement ou horizontalement.
- Enfin, des interactions attractives ou répulsives entre molécules adsorbées Se manifestent de manière significative dans les phénomènes d'adsorption [19].

✓ **Classe S :** De telles isothermes présentent des concavités tournantes à faibles concentrations. Jusqu'au sommet. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (Adsorption coopérative). Cela n'est dû au fait que les molécules s'attirent les unes les autres grâce aux forces de Van der. Vals, et rassemblés en petites îles, et à l'intérieur de celles-ci. D'une part, ce comportement est avantageux lorsque les molécules de soluté sont adsorbées vertical, comme dans le cas de molécules avec un seul groupe fonctionnel En revanche, lorsque les molécules se retrouvent en forte compétition d'adsorption avec le solvant.

✓ **Classe L :** Les isothermes de type L ont des concavités à des concentrations plus faibles en solution Baisse, reflet du déclin des sites gratuits Avancées en matière d'adsorption. L'attraction entre les molécules adsorbées sont plus faibles. Quand la molécule est dans Adsorbé horizontalement pour minimiser l'attraction latérale. Elle va bien Se produit lorsque les molécules s'adsorbent et entrent en compétition verticalement L'adsorption entre solvant et soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules L'isolement est suffisamment forte pour que les interactions latérales soient négligeables [20].

✓ **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale et la quantité adsorbée semble être Significatif lorsque la concentration en soluté dans la solution est presque nulle. Ce phénomène Se produit lorsque l'interaction entre les particules adsorbées et la surface solide est très importante fort [21].

✓ **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une distance constante entre la solution et le substrat jusqu'à un plateau. La linéarité montre que le nombre de postes vacant reste constant pendant l'adsorption [21].

II.8.2. Capacité d'adsorption :

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme la quantité (masse ou volume) de substrat adsorbé par unité de masse d'adsorbant à une température donnée. Cela nécessite de prendre en compte plusieurs paramètres tant que pour l'adsorbat que pour l'adsorbant (certaine surface, structure et type de particules dans sa composition, etc.) [22]. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot v}{m} \quad (1)$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption du support (mg/g).

C₀ : concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0.

C_{eq} : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution(L).

m : masse du support (g).

II.8.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption a été démontré par plusieurs modèles mathématiques et empiriques. Chacun de ces éléments est basé sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles les plus populaires, on cite :

a) Modèle de Langmuir :

Il s'agit du modèle le plus couramment utilisé avec les résultats trouvés lors de l'examen. Adsorption de composés organiques à partir de solutions aqueuses. L'isotherme de Langmuir est Convient pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes. Elle repose sur les hypothèses suivantes [23] :

✓ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.

✓ L'adsorption se produit en monocouche.

✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la Surface

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivant :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_l c_e}{1 + K_l c_e} \quad (2)$$

Avec :

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

q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

k_l : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{c_e} \frac{1}{q_m k_l} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

B) Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène et que la répartition énergétique des sites d'adsorption sur la surface est inégale [24].

Elle se présente sous la forme: $q_e = k_f c_e^{1/n}$ (4)

c_e : Quantité adsorbée par gramme du solide.

q_e : Quantité du produit adsorbée par unité de masse d'adsorbant exprimée en (mg/g).

K : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

$1/n$: Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Log } q_e = \text{log } k_f + \frac{1}{n} \text{log } c_e \quad (5)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\text{log } k_f$.

C) Modèle de Temkin :

L'isotherme de Temkin prend en compte la chaleur d'adsorption de toutes les substances. Puisque les molécules de la couche de revêtement diminuent linéairement avec la couche de revêtement Réduire les interactions adsorbant-adsorbat. Les caractéristiques de l'adsorption sont donc Répartition uniforme de l'énergie de liaison de surface. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme [25] :

$$q_{e=} = B_T \text{Ln} (K_t \cdot C_e) \quad \text{Avec :} \quad B_T = \frac{R_T}{b_t} \quad (6)$$

Ou sous la forme linéaire: $q_e = B_T \ln K_t + B_T \log C_e$ (7)

R : La constante des gaz parfaits (8.31 J/mol).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L/mg),

T : La température absolue (K).

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption

d) Modèle de B.E.T (Brunauer, Emmett, Teller) :

L'isotherme de BET, repose sur les hypothèses suivantes :

- ✓ Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- ✓ Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- ✓ Chaque site est indépendant des sites voisins.
- ✓ Énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes [26].

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

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{B \left(\frac{C}{C_0} \right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \left[1 + (B-1) \left(\frac{C}{C_0} \right) \right]} \quad (8)$$

q_e : quantité adsorbée du soluté par unité de masse de solide à l'équilibre (mg).

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

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/L),

C : concentration du soluté dans la phase liquide à l'instant, (mg/L),

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

II.9. Cinétique d'adsorption :

Les études cinétiques du processus d'adsorption fournissent des informations mécanistiquement pertinentes Adsorption et transfert de solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption reflète l'évolution du processus d'adsorption fonction du temps. C'est un paramètre important à considérer lors du choix adsorbant. Il est recommandé d'utiliser des méthodes de traitement par adsorption rapide l'adsorption comme processus de purification [27].

II.9.1 Modèle du pseudo-premier ordre :

Lagergren a proposé en 1898 un modèle cinétique du premier ordre exprimé par la relation suivante [28] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (9)$$

Avec :

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

t : le temps de contact (min)

k_1 : Constante de vitesse d'adsorption pour premier ordre

L'équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 dt \quad (10)$$

L'intégration de l'équation donne : $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (11)

II.9.2 Modèle pseudo-second ordre :

Les équations du pseudo-second ordre sont souvent utilisées avec succès pour décrire Cinétique de réaction d'immobilisation des solutés sur les adsorbants. pseudo deuxième modèle La séquence permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en considérant simultanément des situations Immobilisation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et immobilisation lente sur les sites les plus réactifs Chantier basse consommation énergétique [29] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (12)$$

Après intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{k_2 q_e^2} \quad (13)$$

Avec :

k_2 : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min),

q_e : quantité d'adsorbant à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g). La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de

l'ordonnée à l'origine de : $\frac{t}{q_t} = f(t)$

II.10. Etude des paramètres thermodynamiques:

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère permettant de distinguer la chaleur d'adsorption Adsorption chimique et adsorption physique.

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG° peut être comparée à Coefficient de distribution de l'adsorbant dans les pores de l'adsorbant (K_d) L'équation suivante [30] :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln K_d \quad (14)$$

A l'équilibre on a :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (15)$$

D'où :

$$\ln K_d = -\Delta G^\circ / R \quad (16)$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique, des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (17)$$

Calcule ΔS° par l'équation ci-dessous :

$$\Delta S^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{T} \quad (18)$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (24) dans l'équation (25), nous obtenons l'équation suivante :

$$\text{Ln}k = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (19)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation suivante :

$$k_d = \frac{q_e}{c_e}$$

II.11. Domaine d'application de l'adsorption:

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [31] :

- Séchage
- Traitement des huiles
- Traitement des gaz
- Industrie textile
- Décoloration et traitement des eaux

Les adsorbants sont des solides microporeux ayant une surface par unité de surface grande qualité (100 mètres carrés /g et jusqu'à 1000 m² ou plus /g) et sont donc caractérisés comme grâce à leurs propriétés externes telles que la surface spécifique et la porosité. Une plus grande surface spécifique signifie une plus grande capacité Adsorption. La taille des pores détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à l'adsorbant La surface interne de l'adsorbant, de sorte que l'adsorbant peut être caractérisé par la Répartition de la taille des pores et donc sélection de tel ou tel adsorbant pour la séparation particulière [32].

II.12. 1. Structure de l'adsorbant :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules, effectivement, à mesure que la taille diminue, la surface de contact augmente. L'augmentation du pouvoir de rétention de l'adsorbant se produit lorsque le support est poreux, ce qui entraîne une augmentation de sa surface [33].

II.12. 2. Principaux types d'adsorbants :

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs. Les zéolithes. Les alumines. Les gels de silices. Les argiles activées. Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice [33].

II.12.3. Critères du choix d'un adsorbant :

- * Une caractérisation complète de l'adsorbant peut être envisagée Connaissance des Quatre Entités.
- * La surface spécifique.
- * La distribution de tailles des grains.
- * Le facteur de forme ou de rugosité.
- * La distribution des tailles de pores [34].

Références bibliographiques :

- [1] L.NAIDJA, " Elimination des colorants orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption", Constantine: Université de Mentouri, 2010.
- [2] KANIA. A." Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau". Thèse de doctorat : chimie organique et macromoléculaire. Université d'Artois, 2010.
- [3] L.YU et L. Y-M. "The adsorption mécanisme of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* ", vol. 2, no 1, p. 220-229,2014.
- [4] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K. Sing. "Adsorption by Powders and Porous Solids, Methodology and Applications Academic", 2nd Edition (2013).
- [5] B.MEBARKI." Etude des transferts de chaleur et de masse dans une machine frigorifique à adsorption solaire". Thèse de doctorat : Génie Climatique. Université de Constantine, 2017.
- [6] S.SREEREMYA. Adsorption-Review .*International Journal of Advance Research and Development*, Volume2, N°.2, p1-4 ,2014.
- [7] H. Amira, S.Abir. "Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant". Université KASDI-MERBAH Ouargla.2019
- [8] N.Bahloul Naila, " Etude de l'adsorption du colorant anionique Rouge2sur charbons actif et argiles modifiées ", université des sciences et de la technologie d'Oran «Mohamed Boudiaf», Option : Physico-chimie des matériaux minéraux et développement durable, Mercredi 01 Octobre 2014.
- [9] F.Benamraoui," Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés A partir des résidus de l'agriculture", Université Ferhat Abbas Setif-1 UFAS 2014.
- [10] M. Lamya, S. Khaoula, Samiya," Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux" .UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA ,2019.
- [11] G.coudere, " contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux». Thèse de doctorat. Université de Neuchâtel, 2002.
- [12] b. mouna, d.ouhida. "Etude de l'élimination du colorant rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels", mémoire master université d'el-oued (2012).
- [13] w.j.Masschelian, processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed.CEBEDOC spril, liége, 1996.
- [14] f.edeline, l'épuration physico-chimique des eaux, Editions CEBEDOC spril, 1992.

- [15] N. Bouziane "élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre", *Mémoire magister, Université Mentouri 2007.*
- [16] R. Upago-perez et A. Granular, *Monolithic activated carbon from KOH activation of olive stones, microporous and mesoporous materials, 2006.*
- [17] K. Ali, M. Hani et A. Badi, "Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par le Rouge Congo", *Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued. 2017.*
- [18] A. Dabrowski, p. podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review», *Chemosphere 58, 1049-1070. 2005.*
- [19] M. Lamy, S. Khaoula et S. Samiya, "Exploitation des propriétés adsorbantes de la vermiculite dans le domaine de traitement des eaux". *UNIVERSITÉ MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2019.*
- [20] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris, *The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper, J. Hazardous Material, 2000.*
- [21] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, and C. Moreno-Castilla, "Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones".
- [22] G. Hanane kheira, G. Khadidja, "ISOTHERMES D'ADSORPTION D'UN POLLUANT DE L'INDUSTRIE TEXTILE», *Abdel Hamid Ibn Badis Université – Mostaganem, 2021.*
- [23] J. Weber, R. McKinley, L. Katz, *Sorption phenomene in effects on contaminant transport, Water. Research, 1991.*
- [24] H. Freundlich, *Ueber die adsorption in loesungen. Engelmann, Leipzig, 1906.*
- [25] G. Hanane kheira, G. Khadidja, "ISOTHERMES D'ADSORPTION D'UN POLLUANT DE L'INDUSTRIE TEXTILE», *Abdel Hamid Ibn Badis Université – Mostaganem, 2021.*
- [26] M. Smisek and S. Cerny, "New books-Active carbon: Manufacture, properties, and applications," *Analytical Chemistry, vol. 42, no. 14, pp. 81A-81A, 1970.*
- [27] B. Ibtihel, O. Badreddine, "Adsorption d'un colorant par un nano ferrite dans l'eau", *Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem, 2019.*
- [28] S. Dermel., D. Medjedoub. "Adsorption Du Colorant Rouge Sandocryl Par Les Déchets De Phosphates Algeriens Beige Et Noir". *Thèse De Master, Université A. Mira, Bejaïa. 2013.*
- [29] Y.-S. Ho, G. McKay, "Sorption of dye from aqueous solution by peat," *Chemical engineering journal, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998.*

Chapitre II : Généralités sur le phénomène d'adsorption

[30] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa. " Yue Duana Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies " .Water Research. (2006).

[31] N.Bouziane. " Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre", Mémoire de Master, Université Mentouri- Constantine.2007.

[32] A. NEFZAOUI, " Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits " OLIVAE IV Tunisie. 1987.

[33] M. Moreau, "article L'adsorption et l'environnement", culture Sciences-Chimie, 2003.

[34]. O. Samir, C. Nawel, " Etude comparative entre un adsorbant utilisé à la station de traitement des eaux de Taksebt et des adsorbants préparés à base de grignon d'olive ". MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU, 2015.

Chapitre III :

Notions théoriques sur le

charbon actif

III.1. Généralité sur le charbon :

Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé dans l'industrie. Elle est considérée comme l'une des meilleures technologies de « contrôle environnemental » par l'Environmental Protection Agency des États-Unis. Il se caractérise par une surface quasi-apolaire, ce qui lui permet d'adsorber Les composés organiques ou apolaires sont utilisés de préférence aux composés polaires comme l'eau. Par conséquent, il peut être utilisé dans des opérations de séparation/purification des gaz sans Contrairement à la plupart des autres adsorbants, l'humidité est pré-déshumidifiée. Le charbon actif a généralement une énergie de liaison adsorbant/adsorbant plus faible que les autres adsorbants, Cela réduit l'énergie nécessaire pendant la phase de régénération [1].

Le charbon actif a une sélectivité inférieure (capacité à séparer deux composés) par rapport au En raison de sa distribution de taille de pores plus large par rapport aux autres adsorbants. Pourtant si grand La distribution permet d'adsorber de nombreux produits chimiques, notamment les composés organiques volatils (COV). Peut être obtenu à partir d'une large gamme de matériaux Contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (matériaux bitume et lignite), tourbe, bois ou coques de navires. Le principe est de créer une structure Rigide et poreuse [2].

III.2. Définition :

Le charbon actif est une substance solide de noir de carbone, inodore et un produit adsorbant Issu de matières premières riches en carbone (bois, tourbe, charbon, lignite, Coque de noix de coco, noyau de fruit, etc.).

Le charbon actif est un charbon inerte et microporeux qui a été traité Augmentez sa superficie. Il possède donc une surface spécifique très importante, qui peut aller de 100 à 2000 m² .g⁻¹ ont donc une capacité d'adsorption élevée [3].



Figure 13 : Charbon actif

III.3. Le charbon actif comme adsorbant:

Le charbon actif est de loin l'adsorbant le plus largement fabriqué et utilisé dans de nombreux domaines. Applications domestiques et industrielles [4]. Notamment dans le domaine de la purification de l'eau et de l'air. La capacité d'adsorption est Porosité, surface spécifique et groupes fonctionnels du charbon de surface, comme le rapportent [5].

III.4. Origine et procédé de fabrication du charbon actif :

III.4.1. Origine:

Est d'origine organique ou minérale et provient de diverses matières animales et végétales (coquilles enrobées). Noix de coco, tourbe, charbon, etc.), le charbon actif de ces derniers produits est le plus courant Pour traiter les eaux naturelles ou les eaux usées. Pour une recherche spécifique, vous pouvez Utilisez un produit carbonisant, tel que du sucre, qui crée du charbon chimiquement activé pur [6].

III.4.2. Fabrication:

• **Carbonisation:** La carbonisation est la décomposition thermique de matériaux carbonés en l'absence de Pour l'O₂, c'est similaire à la pyrolyse : d'autres substances que le carbone sont éliminées.

Cette étape est réalisée aux températures suivantes Températures 600 et 800°C sous flux continu de gaz inerte (sans oxygène). La carbonisation est généralement réalisée à une vitesse de chauffage suffisamment élevée pour minimiser le contact entre les produits de carbonisation et les produits volatils.

Il offre une structure poreuse limitée (surface La densité est d'environ 10 m²/g), il n'a donc pas une forte capacité d'adsorption [7]. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

• **Activation :** L'activation implique la formation d'une structure poreuse en éliminant le goudron, Obstrue les pores et crée des caractéristiques de surface (généralement oxydées) C'est l'origine de l'interaction entre les solides et les molécules adsorbées. Elle peut être Physique ou Chimie.

L'activation physique : aide à élargir les pores existants et à en créer de nouveaux autre. Elle s'effectue entre 800°C et 1000°C et en présence d'électricité faible. Oxydant (air), vapeur d'eau, CO₂, ou encore mélanges de ces gaz [8].

L'activation chimique : est plutôt utilisée avec le bois, Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant. Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape.

C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly disperse : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques du charbon de bois peuvent donc être différentes pour un même précurseur [9].

III.5. formes du charbon actif :

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications. Nous mentionnons trois types célèbres:

- ▷ Charbon actif en grain (CAG)
- ▷ Charbon actif tissu (CAT)
- ▷ Charbon actif en poudre (CAP) [10].

III.5.1.Charbon actif granulé (CAG)

Le charbon actif granulaire se caractérise par une taille de particule supérieure à 1 mm, petit diamètre de pores, grandes surfaces intérieures et extérieures relativement faible. Il en résulte une diffusion au sein des pores. Cela revêt une grande importance dans le processus d'adsorption. Ces charbons sont Prévérés pour l'adsorption en lit fixe des gaz et des vapeurs. Ils sont Couramment utilisés dans le traitement de l'eau [11].



Figure.15 : Charbon actif granulé

III.5.2.Charbon Actif en Poudre (PAC) :

La taille des particules de charbon actif en poudre est inférieure à 100 μm , Le diamètre moyen varie de 15 à 25 μm . Ils ont une surface extérieure plus grande et une Profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide [12].



Figure.16 : Charbon actif en poudre

Le tableau 4 : ci-dessous donne les avantages et les inconvénients des CAP en comparaison avec les CAG [13].

Avantage :	Inconvénients :
<ul style="list-style-type: none">• Le CAP coûte moins cher que le CAG.	<ul style="list-style-type: none">• Le CAP ne peut pas être régénéré.
<ul style="list-style-type: none">• Des quantités supplémentaires de CAP peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	<ul style="list-style-type: none">• Une quantité très importante de CAP est nécessaire pour enlever toutes les traces d'impureté.
<ul style="list-style-type: none">• L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	<ul style="list-style-type: none">• La concentration maximum applicable est limitée à 80 mg/L.

III.5.3.Charbon actif extrudé :

Le charbon actif extrudé (CAE) a une forme cylindrique, un diamètre Gamme de 0,8 à 5 mm. Ce carbone est principalement utilisé dans les applications en phase État gazeux en raison de sa faible perte de charge, de sa haute résistance mécanique et de sa faible teneur en poussière [12].



Figure.17 : Charbon actif en sous forme extrudée

III.6. Les propriétés charbon actifs :

III.6.1- Propriétés physiques :

Structure du charbon actif (Texture) : Le charbon actif est composé de microcristaux disposés aléatoirement et de différentes tailles (5 à 150 Å). Chaque microcristal est composé de 5 à 20 couches largement espacées et empilées de manière irrégulière. 3,6 Å (Figure 5). La présence d'hétéroatomes conduit à une méthode de fabrication du charbon Participer activement à la formation de groupes fonctionnels de bord microcristallins [12].

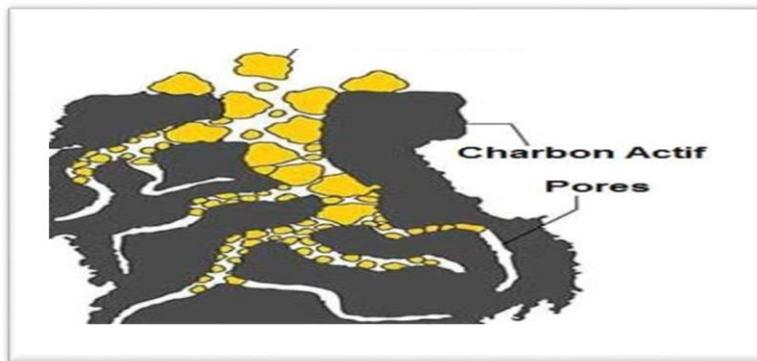


Figure 18: Structure du charbon actif

La surface spécifique (aire massique) : La surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire, elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre 2700 m²/g [13].

La porosité : Représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80 % et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le tableau et la figure ci-dessous [14] :

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume massique (ml/g)
Micropores	< 2	600-1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20-70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5-2	0.2 – 0.8

Tableau 5 : Classification de porosité

➤ **Les micropores** : ils ont des rayons de 5 à 20 Å°, volume poreux 0,2 à 0,6 centimètres cubes /g et surface spécifique de 600 à 1500 m² /g. Ces micropores représentent Généralement, il représente 90 à 95 % de la surface spécifique totale du charbon actif. Responsable de la capacité d'adsorption élevée de molécules de faible poids moléculaire [15].

➤ **Les mésopores ou pores de transition** : ils ont des rayons de 20 à 200 Å°, des volumes poreux de 0,02 à 0,1 cm³ /g, des surfaces spécifiques de 20 à 70 m² /g et constituent en moyenne 5% de la surface totale [15].

➤ **Les macropores** : ils ont des rayons de 200 à 2000 Å°, certains jusqu'à 20000 Å°, des volumes poreux de 0,2 à 0,8 cm³ /g et des surfaces spécifiques faibles comprises entre 0,5 et 2 m² /g. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et les micropores (Figure 19). [15]

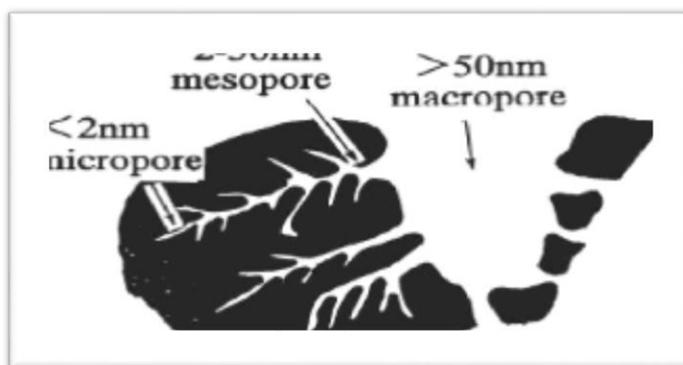


Figure 19 : Représentation de la Structure poreuse de charbon actif.

III.6.1- Propriétés chimiques :

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés. Ces groupements de surface sont à l'origine du

caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [16].

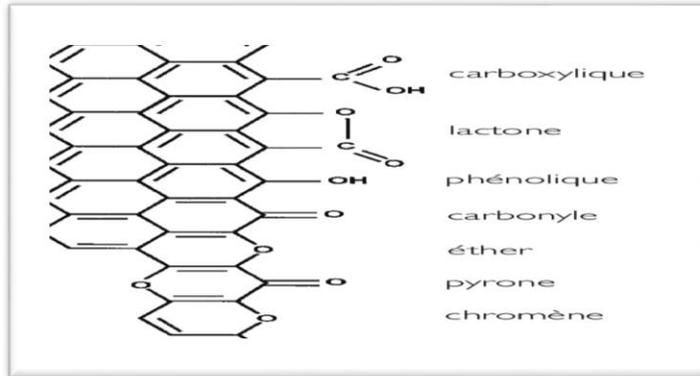


Figure 20 : les Groupements de surface du CA

III.7. Le charbon actif et l'adsorption :

Le principe d'adsorption est basé sur l'accumulation de carbone en surface ou interne (dans les pores) Molécules contenues dans l'eau ou l'air à traiter. C'est possible En raison des interactions physiques et chimiques entre les surfaces du charbon et les molécules absorber. L'adsorption peut être décomposée en quatre étapes :

1. Transfert de la particule (phénomène très rapide).
2. Déplacement de l'eau jusqu'à être au contact du charbon (rapide).
3. Diffusion à l'intérieur du charbon sous l'influence du gradient de concentration (étape assez lente).
4. Adsorption dans un micropore (très rapide).

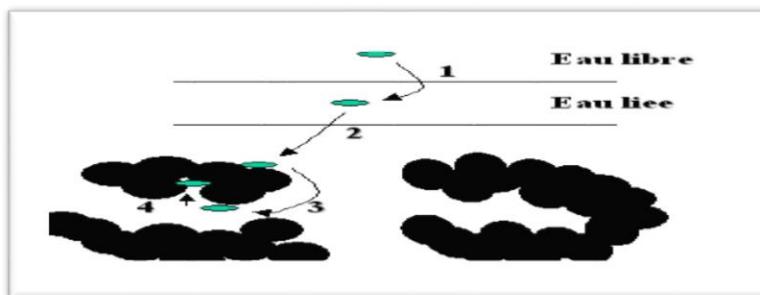


Figure 21: Adsorption sur le charbon actif

Le charbon actif est utilisé comme adsorbant et non pour l'élimination Uniquement différents types de colorants, mais également utilisés pour éliminer d'autres colorants Contaminants organiques et inorganiques tels que les ions métalliques, les phénols et les composés chimiques Matière organique qui produit le goût et l'odeur... [17].

III.8. Domaines d'application du charbon actif :

Le charbon actif est largement utilisé dans les domaines industriels, notamment Comprend la purification de l'air et des gaz dans les applications traditionnelles de recyclage des déchets Matériaux réutilisables. Sensibiliser à l'environnement et mettre en œuvre Des directives strictes en matière d'émissions conduisent à de nouveaux développements applications, notamment dans le domaine de l'élimination des polluants atmosphériques. Ce Le charbon actif est également de plus en plus utilisé dans le traitement de l'eau, notamment Eau potable, eaux souterraines et eaux usées. Son rôle principal dans ce contexte est d'adsorber les impuretés organiques dissoutes et d'éliminer les substances affectant l'odeur, le goût et la couleur dans les hydrocarbures halogénés et autres polluants organiques [18].

a. Filtration : [19]

- Systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques.
- Masques à gaz.
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- Filtration de polluants organiques (en particulier les traitements médicamenteux).
- Système de filtration pour aquarium.

b. Industrie :

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.).
- Traitement des effluents liquides.
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).
- L'élimination des hydrocarbures dans l'eau.

c. Chimie :

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc.).
- Décoloration du sucre.
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif.
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau.

d. Industrie :

- Extraction de l'or de ses minerais.
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

e. Médecine :

- Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.

- Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- Traitement de l'intoxication alimentaire.
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds, détergents, solvants organiques.

f. catalyseur :

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

III.9. Régénération du charbon actif :

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Le charbon actif ne pourra pas ne remplit plus sa fonction : d'une part, la purification n'a pas lieu, d'autre part, La désorption peut même se produire lorsque le matériau entre en contact avec des substances solution moins concentrée. Il est donc nécessaire d'envisager la régénération des matériaux adsorbants saturés Rendez-le à nouveau actif pour les nouvelles applications. La régénération, également appelée réactivation, comprend la désorption et/ou la destruction Molécules capturées par le charbon actif. Cela peut être fait de plusieurs manières, Vapeur, thermique, énergie chimique et biologique [20]

III.9.1. La régénération à la vapeur :

Cette méthode est très utile dans les procédés industriels, notamment dans Traitement des COV. Pour le charbon actif, il est réservé à la désorption Le carbone est saturé d'adsorbat très volatil. Toutefois, le traitement à la vapeur peut Propice au dragage de la surface des particules de charbon et à la désinfection du charbon [21].

III.9.2. La régénération thermique :

L'opération est réalisée par pyrolyse ou brûlage de matières organiques Absorbé par le charbon actif. Pour éviter d'enflammer le charbon, ils Chauffer à environ 800°C sous atmosphère contrôlée. C'est ici La méthode de régénération la plus utilisée car elle régénère parfaitement Charbon actif. Cependant, il présente certains inconvénients, liés principalement à Pertes de matières importantes (environ 7% à 10%) et prix élevés compte tenu des obligations Utilisation d'un four électrique [21].

III.9.3. La régénération chimique :

Ce processus utilise des solvants utilisés à haute température. Avantage L'avantage de cette méthode est qu'elle minimise la perte de charbon actif (environ 1 %). Les contaminants sont ensuite détruits par incinération. Le principal inconvénient est La particularité de

l'incinération est de transformer la pollution liquide en pollution. Les conditions atmosphériques sont souvent plus dangereuses [22].

III.9.4. La régénération biologique :

Cela implique l'utilisation de bactéries. Les bactéries ne peuvent que Ils ont été génétiquement programmés pour fonctionner. Ils ne peuvent pas Un seul type de polluant peut donc être dégradé. De plus, les conditions environnementales doivent être remplies pour que les réactions catalysées par des enzymes se produisent vitesse remarquable [22].

Références bibliographiques :

- [1] D.TADJIA, "ETUDE DE LA PREPARATION D'UN CHARBON ACTIF A PARTIR DES GRAIN D'OLIVES ET APPLICATION SUR DES REJETS INDUSTRIELS", diplôme de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran, 2011.
- [2] M .Clause, "Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects", Thèse de doctorat, 2003.
- [3] B. Brahim, " Fabrication et Application du Charbon Actif (Carbone Activé) A Partir Des Noyaux Des Dattes", Thèse de Master, Université de Biskra ,2015.
- [4] R. Bansal, J. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, 1988.
- [5] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [6] J .Ma, F. Yu, LZhou, L. Jin, M.X. Yang, J.S. Luan, Y.H. Tang, H.B. Fan, Z.W.Yuan, J.H. Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkaliactivated multiwalled carbon nanotubes. Appl. Mater. Interfaces 4, 24 /10 /2012.
- [7] A.Rahman Mohamed, M. Mohammadi, G.Najafpour Darzi, "Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass".Renewable and sustainable Energy Reviews, vol14, page 1591-1599, 2010.
- [8] R.Nassira. "Etude de l'efficacité du charbon actif en poudre pour l'abatement du diclofénac en milieu minéralisé". Mémoire de Master, Université Mohamed khider –Biskra, 2019.
- [9] A., Catherine." Elimination De Polluants Aromatiques Par Oxydation Catalytique Sur Charbon Actif." Thèse De Doctorat. Institut National Polytechnique De Toulouse, page 9-18,2009.
- [10] A. OULADSLIMANE and L. NESSIL, "Evaluation du traitement des rejets de charbon actif," .Mémoire master, université Ghardaïa ,2020.
- [11] B. Bestani, "Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique," Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf El Mnaouar, Oran, 2005.
- [12] Y.FATIMA, K. BENAT, "ETUDE DE PERFORMANCE DES CHARBONS ACTIFS PREPARES", MEMOIRE DE MASTER, Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
- [13] B.Tarek, M.Anis, " Comparaison entre Charbon actif et Biocharbon (Étude théorique)", Mémoire de fin d'études, Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel, 2020.

- [14] B. ABD EL HAKIM, K. MOULAY RACHID, "Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs", *Mémoire master, Université Kasdi Merbah OUARGLA*, 07/06/2017.
- [15] Z. Mounir, "Adsorption et électrosorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement ", *Thèse de DOCTORAT, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA*, 2012.
- [16] M. Meriem, H. Naima, " Préparation et Caractérisation d'un charbon actif à partir des tiges des roseaux par voie chimique", *Mémoire de maser, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA*, 2020.
- [17] B. Tarek, M. Anis, " Comparaison entre Charbon actif et Biocharbon (Étude théorique) ", *Mémoire de maser Université Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel*, 2020.
- [18] A. OULADSLIMANE, L.NESSIL," Evaluation du traitement des rejets de charbon actif ", *Université de Ghardaïa*, 2020.
- [19] B. Kadhi, B Abdelkader, "Optimisation par plan d'expérience d'une préparation de charbon actif ", *MEMOIRE DE MASTER, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem*, 2019.
- [20] B.Nasma, " Etude de l'élimination du Plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube ", *MEMOIRE DE MASTER, Université A.MIRA-BEJAIA*, 2015.
- [21] L.Huang, M.Wang, C.Shi, J.Huang et B.Zhang, «Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation», *Desalination and Water Treatment*, page 1-10, 2013.
- [22] I.TCHAKALA, L. Moctar BAWA, G. DJANEYE-BOUNDJOU, K. S. DONI et P NAMBO, «Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H₃PO₄) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton », *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 6(1): 461-478, 2012.

Chapitre IV :

Plans d'expériences

IV.1. Introduction :

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou industrielle. Ils s'appliquent à de nombreux A partir du moment où l'on recherche les connexions qui existent, dans toutes les disciplines et tous les secteurs entre la quantité d'intérêt y et la variable x_i . Il faut considérer le plan expérimental : On s'intéresse aux fonctions du type suivant : $y = f(x_i)$. Grâce à la planification expérimentale, nous obtenons un maximum d'informations Expérience minimale. Pour ce faire, il faut suivre des règles mathématiques et utiliser Démarche rigoureuse.

Il existe de nombreux plans expérimentaux adaptés à toutes les situations rencontrées par l'expérimentateur. Comprendre les méthodes de conception expérimentale repose sur deux concepts Surtout, l'espace expérimental et la modélisation mathématique Nombre d'études [1].

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:** Ces outils permettent d'établir l'influence des différents facteurs sur les réponses d'un système, en se basant sur un modèle.

- **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses :** Ces outils utilisent un modèle mathématique polynomial pour estimer les valeurs des facteurs qui influent sur une réponse spécifique du système [2].

IV.3. Terminologie :

La méthode des plans d'expérience utilise une terminologie bien spécifique que nous proposons de donner quelques-unes :

✓ **domaine de Facteur :**

C'est un paramètre ou un état du système étudié (phénomène ou procédé) dont la variation est susceptible de modifier le fonctionnement de ce système. Ils peuvent être quantitatifs ou qualitatifs, continues ou discrets, contrôlables ou non contrôlables. Généralement, on prend en compte les facteurs caractérisés par une seule variable naturelle qualitative ou quantitative que l'on contrôle. Les facteurs sont limités par deux bornes, inférieure (bas) et supérieure (haut). On désigne le niveau bas par le signe (-1) et le niveau haut par le signe (+1) [3].

✓ **Domaine d'étude :**

C'est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas (-1), et le niveau haut (+1) [1].

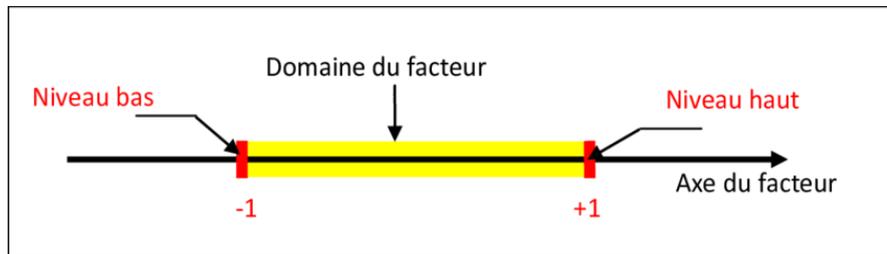


Figure 22 : Domaine d'étude

✓ **Réponse :**

La réponse du système est le paramètre mesuré ou observé qui permet de comprendre comment les facteurs étudiés affectent le système. Par exemple, dans le cas du rendement d'une réaction chimique, il s'agit d'une mesure de l'efficacité de la réaction et donc de la réponse du système aux différents facteurs influents [2].

✓ **Interaction :**

Réaction réciproque de deux phénomènes l'un sur l'autre (facteur). L'interaction entre deux facteurs est appelée interaction d'ordre 2 et, par généralisation, l'interaction entre n facteurs est appelée interaction d'ordre n [4].

✓ **Espace expérimental :**

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. 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. L'espace expérimental comprend tous les points du plan «facteur 1 × facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience [5].

✓ **Surface de réponse :**

Chaque point dans le domaine d'étude correspond à une réponse spécifique du système. L'ensemble de toutes ces réponses forme une distribution qui se localise souvent sur une surface dans l'espace des variables d'entrée, appelée surface de réponse. Cette surface représente la relation entre les variables d'entrée et la réponse du système [6].

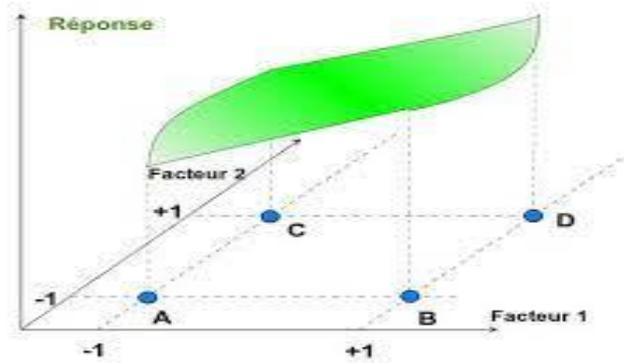


Figure 23 : Surface de réponse.

IV.3. Plans de Box-Behnken :

Box et Behnken (1960) ont introduit un type différent de plans d'expériences pour les modèles du deuxième ordre qui permettent l'estimation de certaines interactions. Comme les plans de Box-Behnken comportent moins de points, leur coût est moindre que celui des plans composites centrés pour le même nombre de facteurs. Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse qui ne contient pas un plan factoriel fractionnaire ou un plan factoriel fractionnaire. Les plans de Box-Behnken pour 3 facteurs impliquent trois blocs, dans chacun, un plan factoriel 22 qui est représenté par chaque paire de traitement pendant que le troisième facteur reste fixé à 0. Donc le plan de Box-Behnken de 3 facteurs possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre-Figure 24)

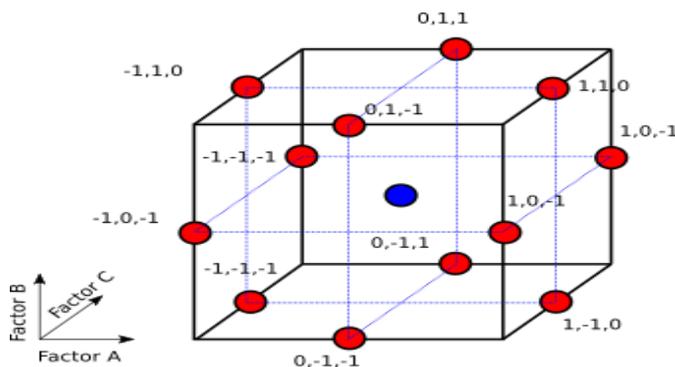


Figure 24 : Plan de Box-Behnken

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

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (20)$$

Avec :

\hat{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].

$$R^2_a = 1 - \frac{N-1}{N-1} (1 - R^2) \quad (21)$$

Avec : N : le nombre d'essais.

IV.4. Propriétés des plans de Box-Behnken :

Les plans de Box-Behnken possèdent les propriétés suivantes :

- Ils requièrent trois niveaux pour chaque facteur : -1, 0 et +1, afin de garantir la condition d'orthogonalité.
- Ils possèdent la propriété de séquentialité.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont généralement plus faibles que les erreurs expérimentales [8].

IV.5. Avantages des plans de Box-Behnken :

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [9, 10].

Le plan de BB connaît de nombreuses applications dans plusieurs domaines scientifiques. Il a été utilisé, dans plusieurs branches de la chimie (chimie analytique, spectrophotométrie, chromatographie etc...) dans le but d'optimiser plusieurs processus chimique et physique [11, 12]. En microbiologie [12] et en phytopathologie [14], le plan de BB

est utilisé pour évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires [15].

Références bibliographiques :

- [1] J. Goupy. *Les plans d'expériences. Revue MODULAD. 2006.*
- [2] J. Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod paris 1999.*
- [3] C.Hoinard. *Les plans factoriels complets. Faculté des Sciences Pharmaceutiques de Tours. May 2009.*
- [4] J. Faucher. *Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue. Université de Toulouse. 2006.*
- [5] J. Goupy and L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom. Hachette, 2006.*
- [6] K. Kimouche and Z. Gheribi, "Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse." *Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.*
- [7] K. Kimouche, "Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse" *Mémoire de Magister. Université de Constantine, Faculté des Sciences Exactes, 2008.*
- [8] K. Kimouche, " Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse " *Mémoire de Magister. Université de Constantine, Faculté des Sciences Exactes, 2008.*
- [9] S. Nosrati, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim, *Desalination. 2011.*
- [10] M. Cobas, M. A. Sanromán, M. Pazos, *Bioresource Technol. 2014.*
- [11] S. L. C. Ferreira, R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P da Silva, L. A. Portugal, P.S. dos Reis, A. S. Souza, W. N. L, *Analytica Chimica Acta. 2007,*
- [12] C. H. Dong, X. Q. Xie, X. L. Wang, Y. Zhan, Y. J. Yao, *Food and bioproducts processing, 2009.*
- [13] M. Sautour, P. Mary, N. E. Chihib, J. P. Hornez, *Journal of Applied Microbiology, 2003,*
- [14] R. Lahlali, S. Massart, M. N. Serrhini, M. H. Jijakli, *International Journal of Food Microbiology. 2008.*

Partie Expérimentale

1) Introduction :

Dans ce dernier chapitre, nous avons consisté la valorisation d'un charbon actif synthétisé pour l'élimination des polluants organiques. En premier lieu, on va présenter la synthèse du charbon actif et les techniques de caractérisation. Ensuite, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la concentration de la molécule adsorbée, la température

2) Réactifs et appareils :

A- Réactifs utilisés :

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté %
Acide phosphorique	H_3PO_4	SIGMA-ALDRICH	99
Acide chlorhydrique	HCl	HONEY WILL	36.5 - 38
Aniline	C_6H_5OH	RIDIEL-DE HAEN	99.5
Ethanol	C_2H_5OH		96
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHIM CHEMOPHARMA	100
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	PROLABO	97.5
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	BIOCHIM CHEMOPHARMA	100
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	ANALAR	100
Solution Ammoniac	NH_4OH	BIOCHIM CHEMOPHARMA	25

Tableau 6 : Récapitulatif des réactifs utilisés

B- Appareils et instruments utilisés :

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

- Four modèle « Naberther ».
- L'étuve modèle « Memmert ».

C-Présentation des colorants utilisés :

• Rouge Congo :

Le Rouge Congo (RC) est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Il n'est plus beaucoup utilisé, en raison de sa toxicité. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau 7 :

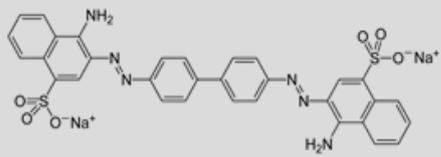
Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Température de fusion	$> 360^{\circ} C$
Longueur d'onde λ_{max}	500 nm
Solubilité	25 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20°C
Structure	

Tableau 7 : Principales caractéristiques physico-chimiques du RC

• Rhodamine B :

La rhodamine B est un composé organique colorant cationique (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. Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau 8 :

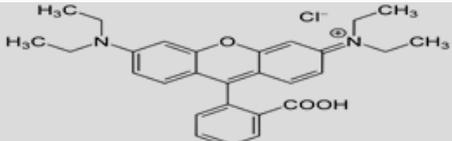
Nom	Rhodamine B
Famille	Xanthines
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	479.01g/mol
Température de fusion	211 ⁰ C
Longueur d'onde λ_{max}	554 nm
Solubilité	50 g.L ⁻¹ dans l'eau à 20 ⁰ C
Structure	

Tableau 8 : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B

3) Protocole expérimental du Synthèse de matériaux :

3.1. Synthèse du charbon actif à partir des épluchures de pommes de terre [PPTH]

Déchet végétal utilisé (précurseur):

A- Préparation de la matière première : Tout d'abord, lavez une certaine quantité de déchets agricoles avec de l'eau du robinet pour éliminer toutes les impuretés présentes sur la surface extérieure. Le résidu propre est découpé et séché à l'air libre.



Figure 25 : Pelures de pomme de terre



Figure 26 : Séchage à l'air libre

B- La carbonisation : Le résidu résultant a ensuite été carbonisé dans un four à moufle à 450°C pendant les 2 heures indiquées. Après carbonisation, le matériau obtenu est broyé dans un mortier d'agate.

C- Activation chimique avec l'acide phosphorique_: le protocole expérimental de la préparation adsorbante que nous avons utilisée est le suivant [2] : On a mélangé une quantité de 30g de chaque échantillon brute avec 60 g d'une solution de H₃PO₄ (40% en poids), le mélange a été agité pendant 10 heures puis placé dans un four à 110°C pendant 24 heures. °C Les produits sont ensuite introduits dans un four de calcination une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenus à 450°C pendant une heure. Les produits obtenus sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du surnageant soit amené à 6,5. Après, nous avons lavé les produits une fois avec l'acide chlorhydrique (0.01M) et avec L'hydroxyde de sodium NaOH (0.01 M). Les produits sont ensuite séchés à 110°C pendant 24 heures.

3.2. Synthèse du nanocomposite polyaniline/renfort :

Dans cette étude, l'aniline a été utilisée comme matière première pour préparer des nanocomposites par polymérisation par oxydation in situ, et la préparation chimique du nanoadsorbant a été réalisée selon la méthode proposée par Mahi et al [3]. Le protocole expérimental est le suivant : des dispersions de 1 g de matériau dans 100 ml de solution de H₃PO₄ (1M) sous agitation magnétique pendant 30 min. ensuite, 1 ml de monomère d'aniline (ANI) a été ajouté à la solution sous agitation magnétique constante pendant 1 h. Puis la polymérisation oxydante commence par l'ajout progressif de APS comme suit : 50 ml d'acide H₃PO₄ (1M) constitué de persulfate d'ammonium (APS) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution sous agitation continue, le mélange est laissé sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante. Le précipité (nanocomposite) est recueilli par filtration simple et ensuite lavé d'abord avec l'eau distillée jusqu'à disparition de la couleur du surnageant pour éliminer les oligomères en excès contenant l'oxydant puis avec une solution d'ammonium NH₄OH (0.5M) pour éliminer toutes traces d'oxydant. Enfin, l'adsorbant final a été séché à 70°C pendant 24 h. Le schéma ci-dessous résume les procédés de synthèse cités auparavant :

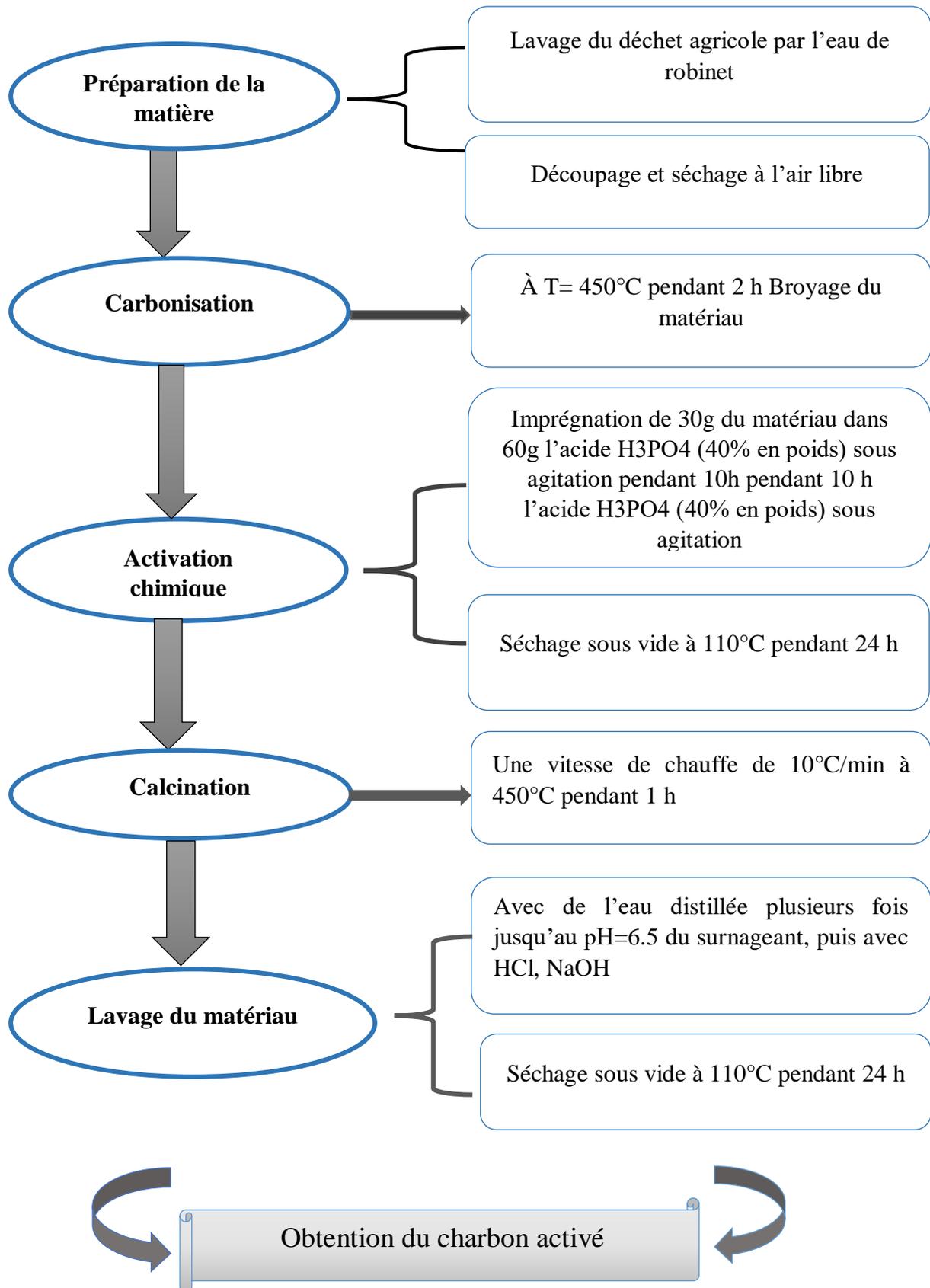


Figure. 27 : Protocole expérimental de préparation du charbon actif .

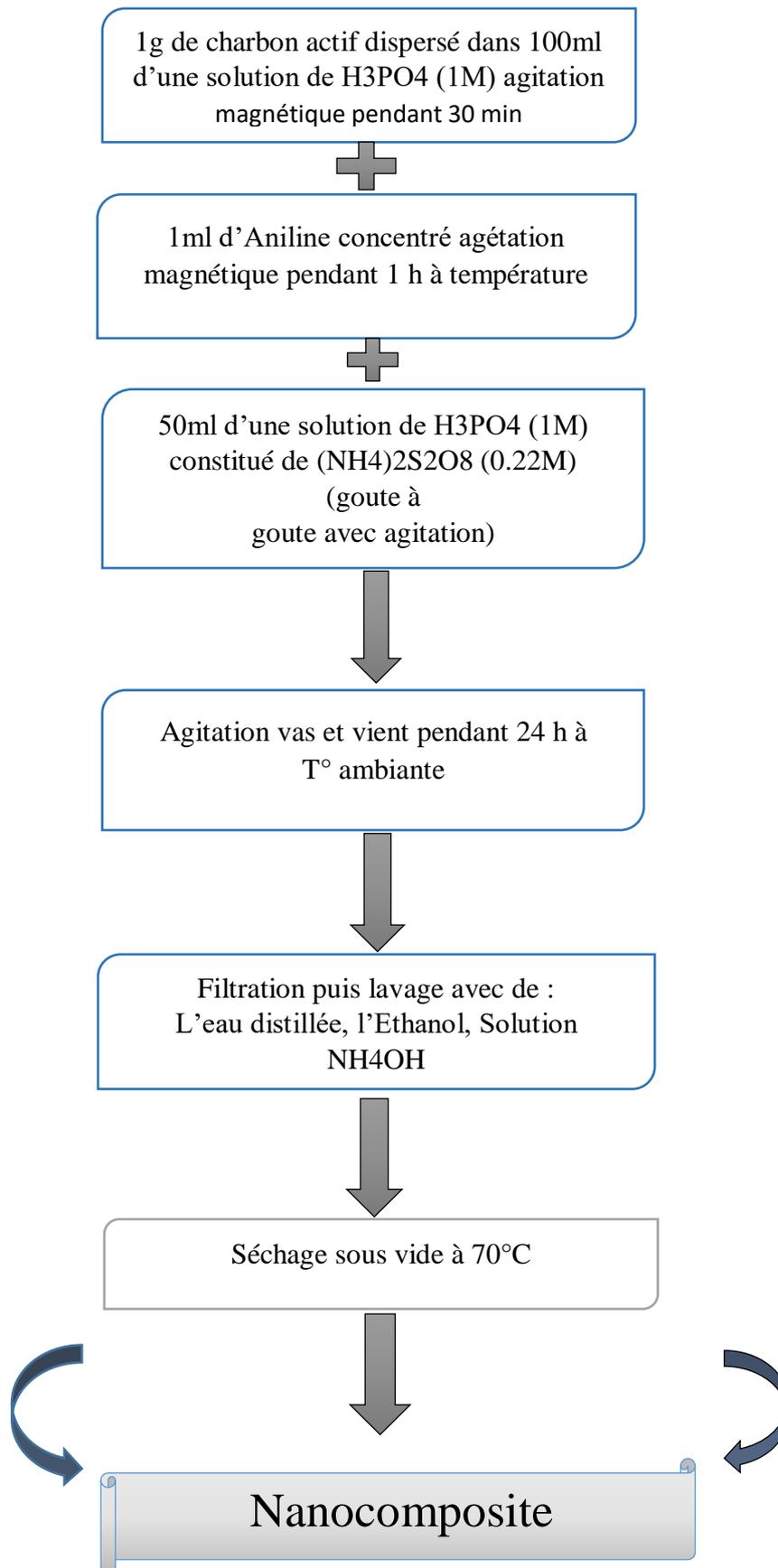


Figure .28 : Protocole expérimental de préparation du nanocomposite

4) Caractérisation

4-1 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.

4-2 Caractérisation par la méthode Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

L'échantillon adsorbant préparé a été analysé par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) au niveau du laboratoire « catalyse et synthèse en chimie organique » Université de Tlemcen. La mesure texturale (BET) a été effectuée à l'aide d'un appareil Quantachrome Autosorb-6.

5) Méthode de dosage

5.1 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'UV-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 :

$$A = \epsilon L C \quad (22)$$

Avec :

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

5.2 Détermination de la longueur d'onde maximale :

Pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible, on doit déterminer la valeur de la longueur d'onde (λ_{\max}) pour laquelle l'absorbance est maximale pour chaque colorant.

Pour cela, une concentration initiale de 40 mg/L en colorant (préparée 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.

5.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

On a procédé à la réalisation de la courbe d'étalonnage pour chaque colorant 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.

6) Réalisation du procédé d'adsorption

Le processus d'adsorption a été réalisé dans un réacteur parfaitement agité contenant 25mL de la solution aqueuse contenant le polluant organique à une concentration initiale connue et une quantité du matériau adsorbant bien fixée, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté (polluant) d'une phase (aqueuse) à l'autre (solide) 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.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (23)$$

La quantité du colorant fixée par gramme de matériau préparé (adsorbant) et donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (24)$$

Où

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

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

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse d'adsorbant (g)

7) Etude cinétique

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

$$C_0=40 \text{ mg/l} ; T= 293 \text{ k} ; m= 0.025 \text{ g} , V= 25 \text{ ml} ; V_a= 600 \text{ t/min}$$

Les résultats trouvés expérimentalement ont été valorisés pour déterminer les temps d'équilibres et aussi pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption le plus adéquat (pseudo- premier ou second ordre).

8) Effet de la quantité du matériau bioadsorbant

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

$$C_0 = 40 \text{ mg/L} ; T = 293 \text{ K} ; t_{eq} = 90\text{min (Rouge Congo)} ; t_{eq} = 60\text{mn (Rhodamine B)} ; V_a= 600 \text{ t/min}$$

9) Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale des deux polluants organiques sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans un domaine bien déterminé en maintenant constant les valeurs des autres paramètres:

$$T= 293 \text{ K} ; t_{eq} = 90\text{min (Rouge Congo)} ; m = 0.025\text{g} ; v=25 \text{ ml} ; t_{eq} = 60\text{mn (Rhodamine B)}$$

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.

10) 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 déterminer les valeurs des fonctions thermodynamiques. Le domaine de l'étude est de 20°C jusqu'à 60°C.

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

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; t_{eq} = 40\text{min (rouge de phénol)} ; t_{eq} = 60\text{mn (rouge congo)} ; m/v=1 \text{ g/L}$$

11) Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences :

La modélisation de l'adsorption du polluant organique Rouge Congo sur le matériau adsorbant préparé a été réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats expérimentaux trouvés. Le rendement d'élimination est pris comme réponse.

Tableau 9: Niveaux et variables du plan factoriel

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Expérience du milieu	Valeur maximale (+1)
C_o (mg/l)	X1	20	35	50
m (mg)	X2	20	50	80

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.

Références bibliographiques :

[1] Ali.N, Lakhdar.B.A, .*Elimination des polluants organiques sur la vermiculite modifiée.* 27/06/2018, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA.

[2] E. Malkoc and Y. Nuhoglu, "Potential of tea factory waste for chromium (VI) removal from aqueous solutions: Thermodynamic and kinetic studies," *Separation and purification technology*, vol. 54, no. 3, pp. 291–298, 2007.

[3] H. Šillerová, M. Komárek, V. Chrastný, M. Novák, A. Vaněk, and O. Drábek, "Brewers draff as a new low-cost sorbent for chromium (VI): Comparison with other biosorbents," *Journal of colloid and interface science*, vol. 396, pp. 227–233, 2013.

Résultats et discussions

Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons utilisés ainsi que ceux des expériences d'adsorption des deux colorants, 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. Le spectre Infra rouge de l'échantillon matériau adsorbant (charbon actif préparé) est présenté dans la figure ci-dessous.

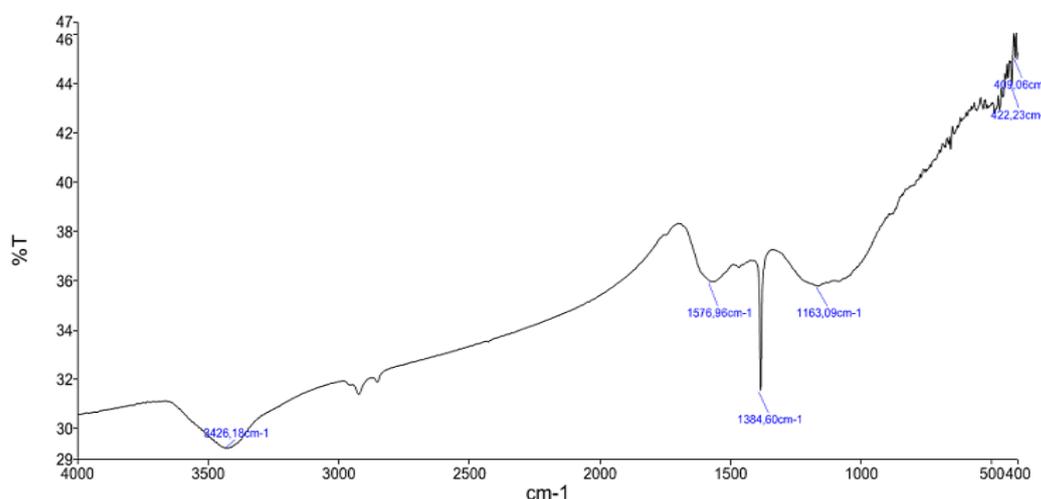


Figure 29: Spectre IRTF de l'échantillon matériau adsorbant

La figure précédente représente le spectre infrarouge de l'échantillon (charbon actif activé par H_3PO_4) mettant 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. Le spectre montre aussi des bandes d'absorption comprises entre 2930 et 2850 cm^{-1} résultant principalement des vibrations d'élongation des liaisons C–H des molécules aliphatiques.

La bande autour de 1576 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O des groupes quinone et carboxylate. La bande à 1163 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence de la liaison C-O des groupes lactonique et phénolique. Les bandes comprises entre 1000 et 1300 cm^{-1} sont assignées aux vibrations de déformations des liaisons C-O.

I.2 Analyse par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote N_2 à une température de 77 °K. Avant de démarrer les mesures d'adsorption, les échantillons subissent un dégazage pendant plusieurs heures sous vide.

Les isothermes adsorption-désorption par N_2 de l'échantillon sont présentées dans la figure ci-dessous.

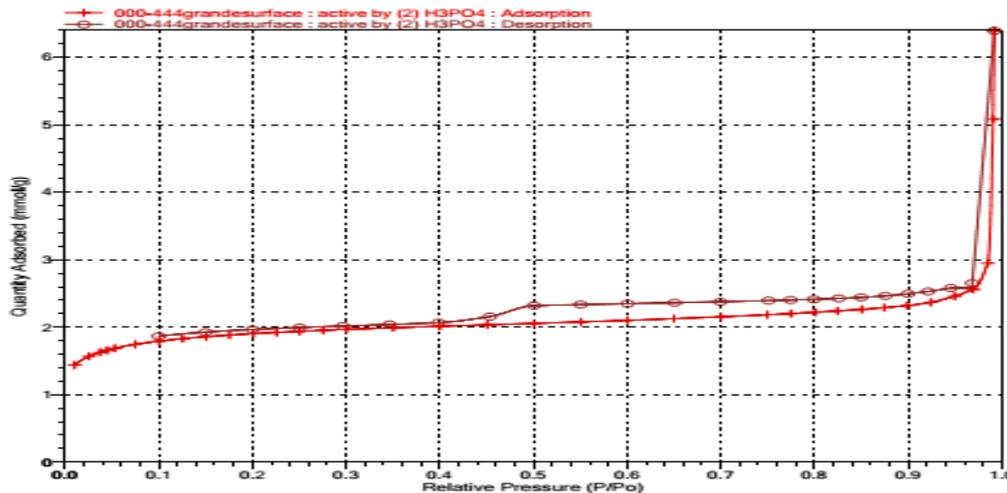


Figure 30 : Isothermes d'adsorption/désorption du matériau adsorbant préparé.

L'allure de cette isotherme est de type (IV). Elle est caractérisée par les caractéristiques suivantes :

- **Hystérésis** : L'une des caractéristiques les plus distinctives de l'isotherme de type IV est la présence d'une boucle d'hystérésis entre les courbes d'adsorption et de désorption. La boucle d'hystérésis est de type H4 qui est attribué aux solides ayant des pores sous forme de fentes, mais aussi il inclue des pores dans la région des micropores.
- **Surface mésoporeuse** : L'isotherme de type IV est souvent associée à des matériaux présentant une distribution de pores relativement étroite dans la plage des mésopores (2 à 50 nm). Les mésopores offrent une surface spécifique élevée et une capacité d'adsorption importante.
- **Capacité d'adsorption élevée** : L'isotherme de type IV présente généralement une capacité d'adsorption relativement élevée, notamment à des pressions plus élevées. Cela indique que le matériau adsorbant peut adsorber une quantité importante d'adsorbats.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs des principaux paramètres caractéristiques de tout matériau adsorbant à savoir la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores. Ces paramètres ont été déduits expérimentalement après analyse de l'échantillon par la méthode BET.

Tableau 10 : Paramètres caractéristiques du matériau adsorbant PPTH.

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Matériau adsorbant préparé	137.4800	0.1689	21.0465

Surface spécifique : La surface spécifique est de 137.4800 m²/g. Cela indique que le matériau a une grande surface par unité de masse, ce qui le rend potentiellement efficace pour l'adsorption de substances ou de molécules spécifiques.

Volume des pores : Le volume des pores est de 0.1689 cm³/g. Cette mesure indique la quantité d'espace disponible dans le matériau pour adsorber les molécules à l'intérieur de ses pores. Un volume de pores plus élevé peut être bénéfique pour l'adsorption de grandes quantités de substances.

Taille moyenne des pores : La taille moyenne des pores est de 21.0465 nm. Elle confirme la déduction faite précédemment qui permet de dire que notre matériau est mésoporeux. Cette valeur renseigne sur la taille typique des pores présents dans le matériau. Une taille de pores spécifique peut être importante pour déterminer quelles molécules peuvent être adsorbées efficacement par le matériau.

En combinant ces caractéristiques, on peut déduire que ce matériau adsorbant possède une grande surface spécifique, un volume de pores significatif et une taille moyenne de pores relativement grande. Cela suggère qu'il peut être utilisé pour l'adsorption de substances spécifiques dans des applications telles que la purification de l'air, la filtration de l'eau ou d'autres processus nécessitant une capacité d'adsorption élevée.

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 (Rouge Congo et Rhodamine B) ceci à la même longueur d'onde maximale correspondante pour chaque colorant.

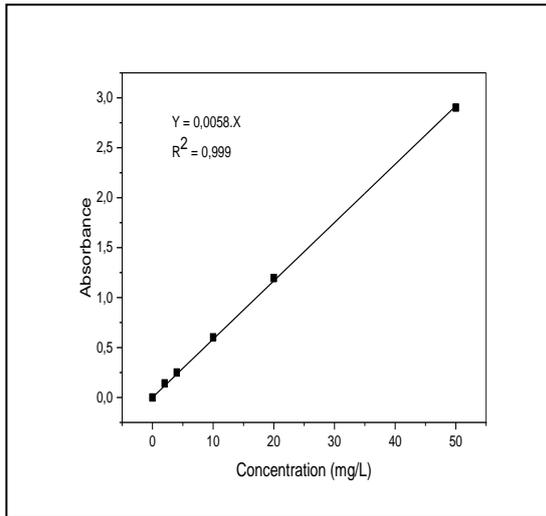


Figure 31 : Courbe d'étalonnage du colorant Rouge Congo, $\lambda_{\max} = 498 \text{ nm}$

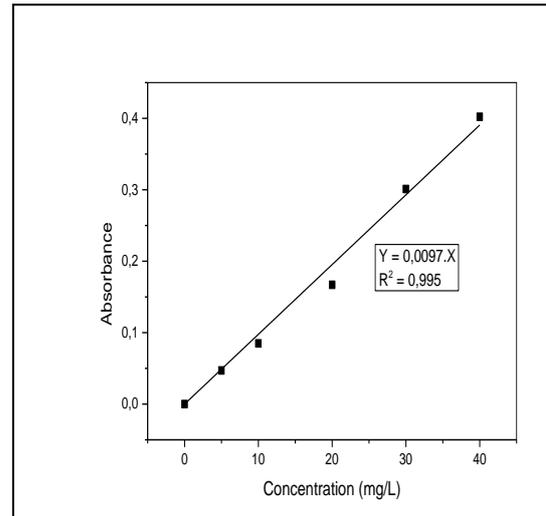


Figure 32 : Courbe d'étalonnage du colorant Rhodamine B, $\lambda_{\max} = 554$

Les courbes d'étalonnages, réalisées expérimentalement, sont représentées dans les figures 31 et 32. Ce sont des droites qui passent par l'origine ($R^2 = 0.999$ pour le colorant Rouge Congo et $R^2 = 0.995$ pour le colorant Rhodamine B), la relation entre l'absorbance et la 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 des deux colorants sur le bio adsorbant préparé, 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 33.

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 90 minutes pour le colorant Rouge Congo et 60 minutes pour la Rhodamine B.

Les capacités d'adsorption des deux colorants aux temps d'équilibre sur le matériau préparé sont de l'ordre 28.4 mg/g pour le rouge de Congo et 26.4 mg/g pour le colorant Rhodamine B. Ces valeurs sont suffisamment élevées et peuvent justifier l'utilisation de ce type de charbon actif dans le traitement des eaux polluées.

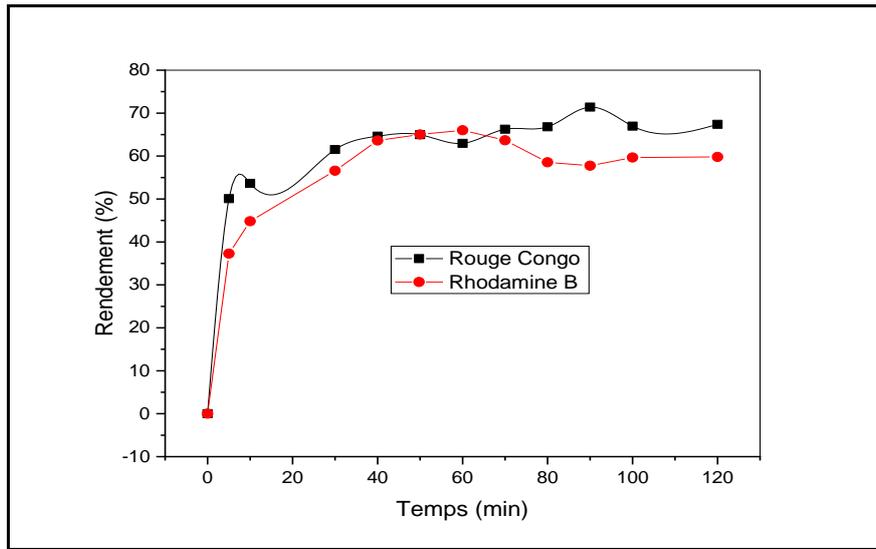


Figure 33 : Evolution du rendement d'adsorption des deux colorants en fonction temps d'agitation

$C_0=40$ mg/l ; $T= 293$ k ; $m/v= 1$ g/l, $V_a= 600$ t/min

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. 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-adsorbé dit temps d'équilibre.

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren [1].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (25)$$

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

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (26)$$

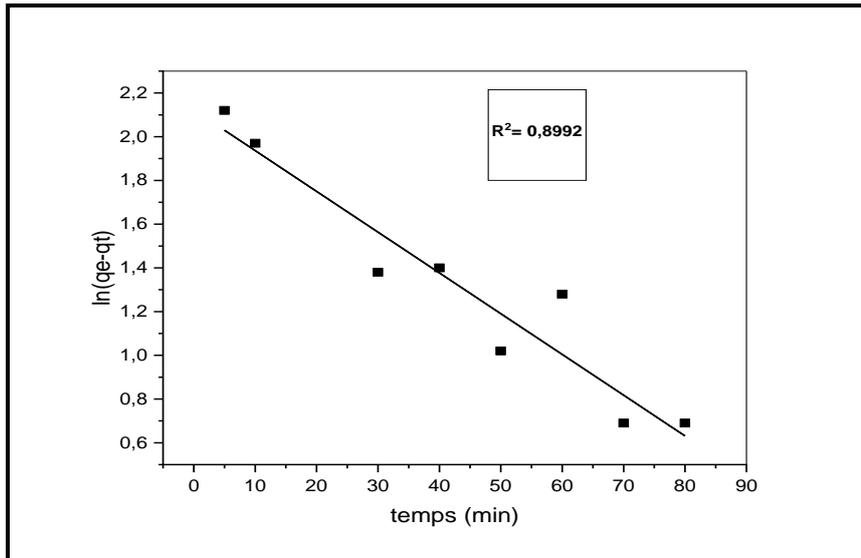


Figure 34 : Modélisation de la cinétique pseudo-première ordre d'adsorption du colorant Rouge Congo

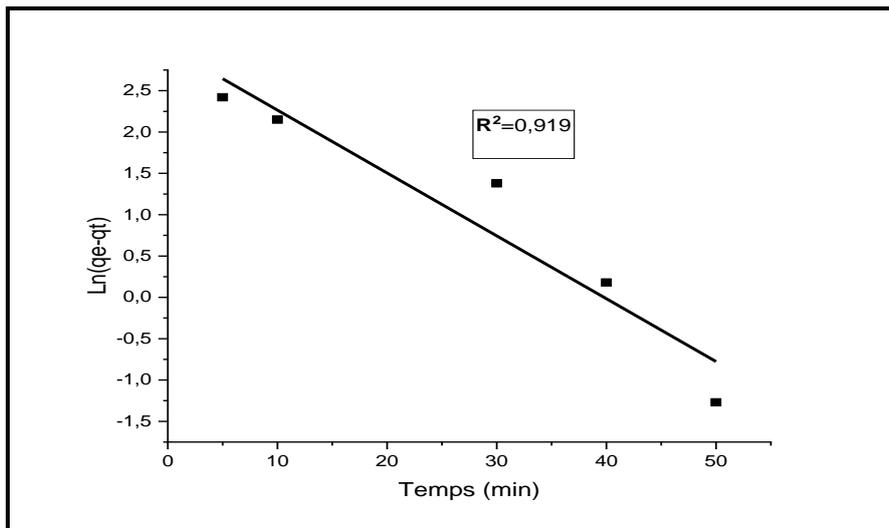


Figure 35 : Cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du colorant Rhodamine

Les valeurs des facteurs de corrélation correspondantes aux cinétiques de pseudo-premier ordre sont respectivement 0.899 et 0.919 pour les deux colorants Rouge Congo et Rhodamine Rhodamine B.

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

Le modèle PSO est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (27)$$

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (28)$$

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

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

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

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

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

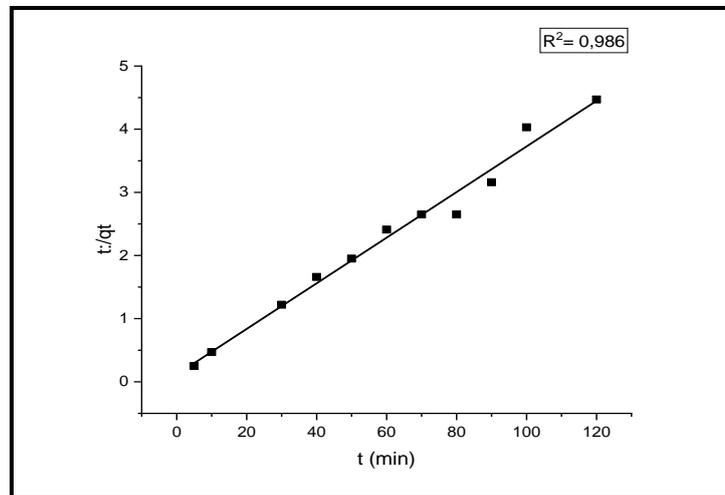


Figure 36: Cinétique du pseudo second ordre l'adsorption du colorant Rouge Congo

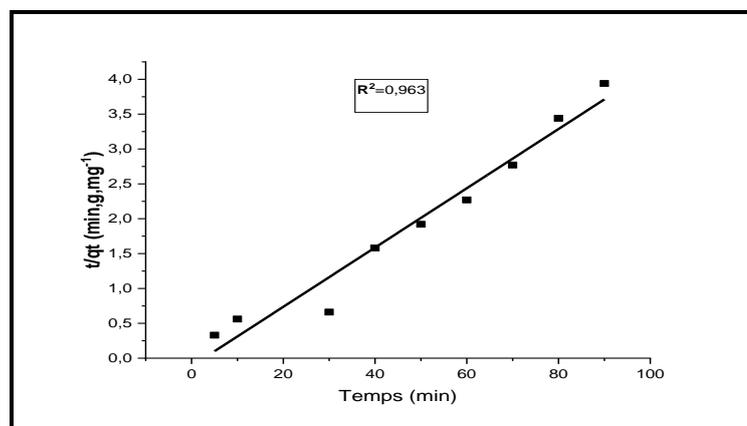


Figure 37 : Cinétique du pseudo second l'adsorption du colorant Rhodamine B

Tableau 11 : Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant Rouge Congo

Model de la cinétique	Paramètre	Valeur
Pseudo-premier ordre	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	5.768
	K_1 (min^{-1})	0.018
	R^2	0.893
Pseudo-second ordre	K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.0113
	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	27.772
	R^2	0.983

Tableau 12 : Paramètres cinétiques d'adsorption du colorant Rhodamine B

Model de la cinétique	Paramètre	Valeur
Pseudo-premier ordre	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	8.228
	K_1 (min^{-1})	0.076
	R^2	0.916
Pseudo-second ordre	k_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0.015
	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	23.809
	R^2	0.963

On déduit des résultats expérimentaux présentés dans les tableaux précédents que la cinétique d'adsorption pour les deux colorants 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.

Tableau 13 : Comparaison des paramètres cinétiques de l'adsorption des colorants – cas du modèle PSO

R^2		q_e (mg/g) (Calculée)		q_e (mg/g) (expérimentale)		K_2 ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	
Rouge Congo	Rhodamine B	Rouge Congo	Rhodamine B	Rouge Congo	Rhodamine B	Rouge Congo	Rhodamine B
0.983	0.963	27.77	23.81	28.4	26.4	0,011	0,0.15

II.3 Effet de la quantité d'adsorbant :

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 :

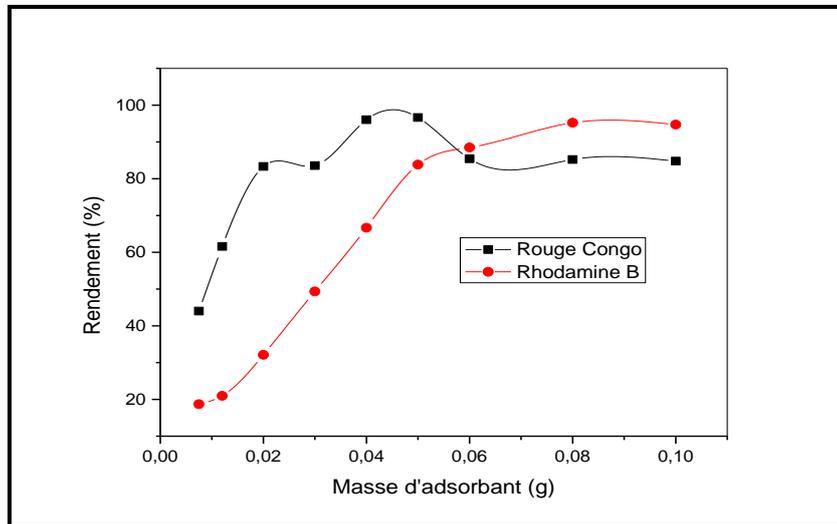


Figure 38 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la quantité d'adsorbant pour les deux colorants

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $t_{eq} = 90 \text{ min}$ (Rouge Congo) $t_{eq} = 60 \text{ min}$ (Rhodamine B), $V_{aq} = 25 \text{ ml}$

$T = 20^\circ\text{C}$, $V_a = 600 \text{ t/min}$

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessus ont montré les valeurs optimales des quantités d'adsorbants sont les suivantes : 0,05 g pour le Rouge Congo et 0,08 g pour le colorant Rhodamine B, ceci pour un volume constant de la phase aqueuse égale à 25 ml.

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.

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 : La quantité du colorant adsorbé (mg) par g d'adsorbant.

C_e : La concentration du colorant 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.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \quad (29)$$

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) ; $X = (C_0 - C_e) * V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (30)$$

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

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (31)$$

Les résultats présentés dans les figures 39 et 40 représentent la variation de la quantité adsorbée des deux colorants Rouge Congo et Rhodamine B en fonction de leurs concentrations initiales..

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.

Pour étudier la modélisation des isothermes d'adsorption, on a utilisé la forme non linéaire des deux modèles Langmuir et Freundlich en utilisant le logiciel ORIGIN, ceci nous a permis de trouver les constantes pour chaque modèle ainsi que les facteurs de corrélation et donc de déduire le modèle le plus adéquat. Les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau 14.

D'après les résultats présentés, 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 28.4 mg/g et 26.4 mg/g pour les colorants.

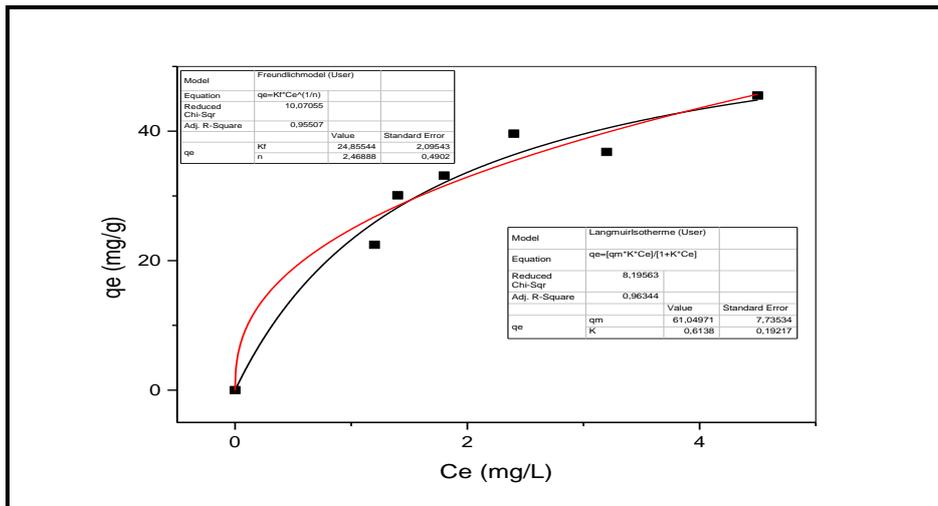


Figure 39: Evolution la quantité adsorbée du colorant Rouge Congo en fonction de Ce

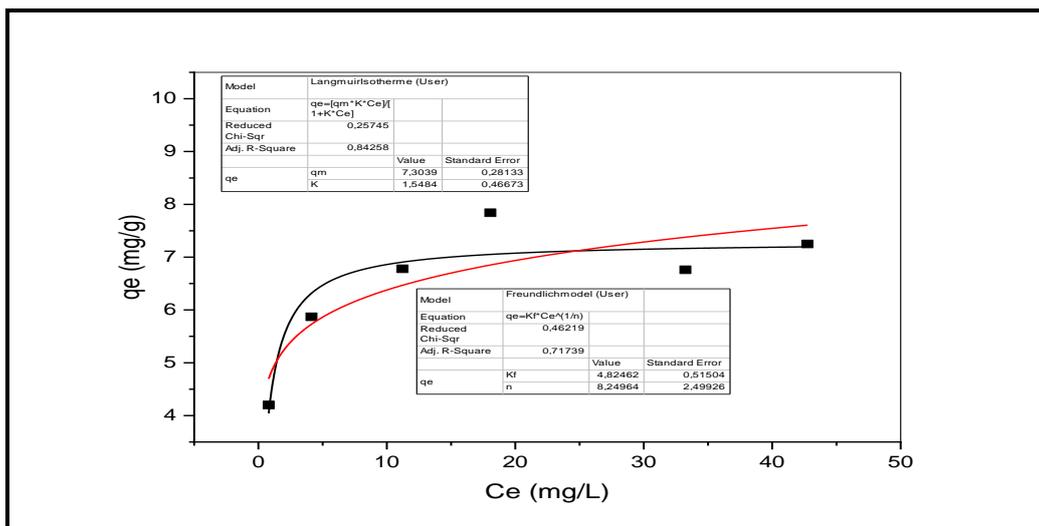


Figure 40 : Evolution la quantité adsorbée du colorant Rhodamine B en fonction de Ce

Tableau 14 : 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
Rouge Congo	67.04	0.613	0.963	24.855	0.955	2.465
Rhodamine B	7.309	1.548	0.842	4.829	0.717	8.249

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

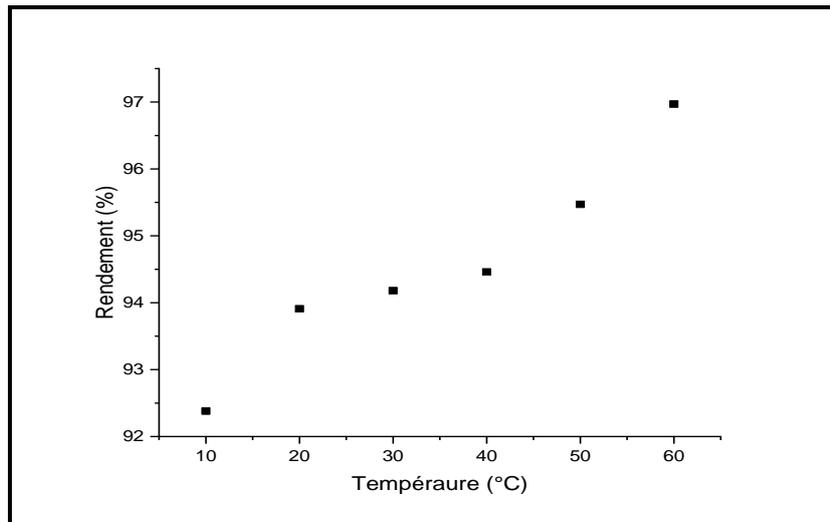


Figure 41 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température
 $C_0 = 40 \text{ mg/}$; $m/v = 1 \text{ g/L}$, $t_e = 90 \text{ min}$ (Rouge Congo)

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 :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (32)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (33)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (34)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (35)$$

Avec :

Résultats et discussions

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

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

Le tracé de la droite (Figure44) représentant la variation de LnKd 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 (33) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

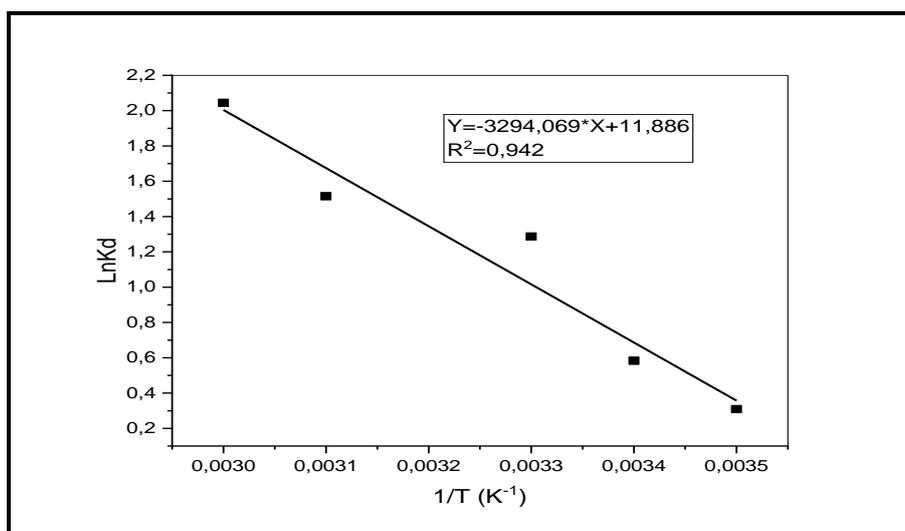


Figure 42 : Variation de LnK en fonction de 1/T (Rouge Congo)

Les valeurs des fonctions thermodynamiques déduites du tracé de la droite $\text{Ln K} = F(1/T)$ sont récapitulés dans le tableau ci-dessous

Tableau 15 : Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamiques

ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (J / mol.k ⁻¹)	ΔG° (Kj / mol) à 293°k
33.53	119.68	- 1.637

Une étude thermodynamique semblable a été réalisée pour le second colorant Rhodamine B, la figure correspondante est présentée ci-dessous.

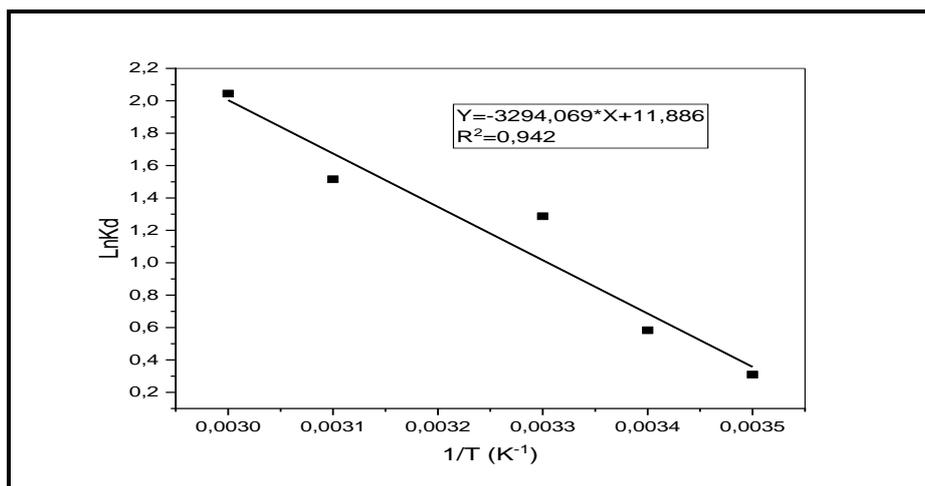


Figure 43 : Variation de LnKd en fonction de 1/T (Rhodamine B)

Les valeurs des fonctions thermodynamiques, correspondantes au processus d'adsorption du colorant Rhodamine B sur le bioadsorbant préparé, sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 16 : Valeurs expérimentales des fonctions thermodynamique

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (Kj / mol) à 293°k
33.53	119.68	- 1.637

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.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie d'adsorption montre qu'il s'agit d'une adsorption physique ceci pour les deux polluants organiques.

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 deux facteurs, on a réalisé 12 expériences d'adsorption 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 .
- La masse du matériau utilisé comme adsorbant m (pour un volume constant de la phase aqueuse)

Le domaine de la concentration initiale C_0 étudié correspondant à [-1,+1] est [20-50].

Celui du second paramètre m est [20-80]

La relation qui lie ces deux paramètres ($Y = f(C_0, m)$), 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 adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable C_0 et m en variables réduites (X_1 et X_2) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (36)$$

$$X_2 = \frac{m - (m_{\max} + m_{\min})/2}{(m_{\max} - m_{\min})/2} \quad (37)$$

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

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

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 17 : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant

N°	X1	X2	Rendement (%)
1	0	0	95.65
2	-1	-1	81.07
3	-1	+1	99.14
4	0	+1	94.70
5	0	-1	79.14
6	+1	-1	75.68
7	+1	0	87.78
8	0	0	93.79
9	-1	0	91.39
10	0	0	94.89
11	+1	+1	92.66
12	0	0	95.21

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:

$$R = 93,9654 - 2,58 * C_0 + 8,435 * m - 2,54125 * C_0^2 - 0,2725 * C_0 * m - 5,20625 * m^2$$

Les valeurs des facteurs de corrélations trouvées par le logiciel sont :

$$R^2 = 95,92 \% \quad - \quad R^2_a \text{ (ajusté)} = 92,52\%$$

Vu les valeurs de réponse R^2 et R^2_a (ajusté) trouvées par le logiciel, le modèle choisi est adéquat pour l'étude d'adsorption du colorant sur le matériau adsorbant.

R^2 prévu correspond aux valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 et R^2 (ajusté) doit être dans l'intervalle de 0 à 0.20 (20%) pour un modèle

Dans le cas de ce travail, la différence entre les deux valeurs de R^2 et R^2_a est de l'ordre de 0.034 (3.4 %), 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, présentés dans le tableau ci-dessous, définissent la force de l'effet correspondant.

Tableau 18 : Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	93.96	Rendement au centre
X_1	β_1	- 2.580	(-) Effet défavorable de X_1
X_2	β_2	8.435	(++) Effet favorable de X_2
X_1X_2	β_{12}	-0.272	(-) Interaction légèrement défavorable entre X_1 et X_2
X_1^2	β_{11}	-2.541	Interaction défavorable quadratique de X_1
X_2^2	β_{22}	-5.206	Interaction défavorable quadratique de X_2

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.

III.3 Optimisation des variables :

L'optimisation statistique de l'ensemble des paramètres étudiés réalisée par le logiciel Statgraphics a donné les valeurs optimales codées de la concentration initiale d'adsorbat et de la masse d'adsorbant sont respectivement -0.55 et 0.82 .

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative du colorant sont respectivement : $X_1 = 26.75\text{mg/L}$ et $X_2=76.6\text{ mg}$

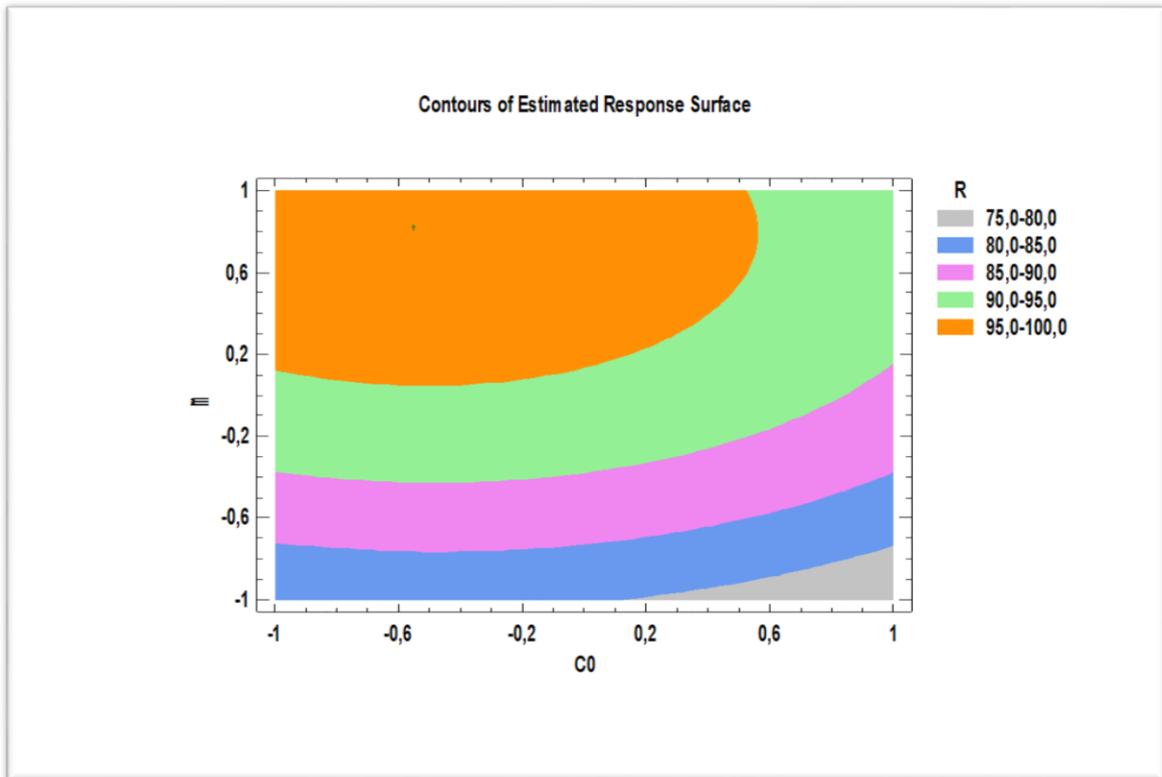


Figure 44 : Surfaces des réponses estimées

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, une étude expérimentale a été réalisée dans le but de tester la capacité d'adsorption d'un bioadsorbant préparé à partir des pelures de pommes de terre pour l'élimination de deux polluants organiques Rouge Congo et Rhodamine B.

Une étude expérimentale paramétrique d'adsorption, des deux colorants sur le matériau préparé, a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales pour chaque paramètre. Les principaux paramètres étudiés sont le temps d'agitation d'où l'étude cinétique, la quantité du bioadsorbant, la concentration initiale du polluant dans la phase aqueuse et enfin la température pour une étude thermodynamique.

Les valeurs des temps d'équilibres d'adsorption trouvées à partir de l'étude cinétique qui a été menée pour les deux polluants organiques, sont les suivantes : 90 minutes pour le Rouge Congo et 60 minutes pour la Rhodamine. L'étude de la modélisation cinétique nous a permis de déduire que le modèle cinétique du pseudo second ordre est le plus adéquat ceci pour les deux colorants. Les résultats expérimentaux ont aussi montré que le modèle de Langmuir est celui qui décrit mieux l'isotherme d'adsorption des deux colorants

En se basant sur les valeurs des fonctions thermodynamiques trouvées, l'étude de l'effet de la température sur le rendement d'élimination a montré que le phénomène d'adsorption des deux polluants organiques étudiés sur le matériau bioadsorbant préparé suit un processus endothermique, la valeur déterminée de l'enthalpie libre montre que le processus d'adsorption est spontané. L'ordre de grandeur de la valeur trouvée de l'enthalpie d'adsorption des deux colorants nous permet de déduire qu'il s'agit d'une adsorption physique.

Une étude par l'application de la méthodologie des plans d'expériences a été menée dans le but 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 dans des domaines bien spécifiques. La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 0,95$). Le modèle mathématique trouvé est le suivant :

$$R = 93,9654 - 2,58 * C_0 + 8,435 * m - 2,54125 * C_0^2 - 0,2725 * C_0 * m - 5,20625 * m^2$$