

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

**Elimination d'un polluant organique (Rouge Congo) par
adsorption**

Préparé par :

Mlle. Aziza KHALLADI

Mme. Fatima DAMANE

Membres de jury d'évaluation :

M. Samir CHADLI	Président	MAB	Univ. Adrar
M. Hamza LAKSACI	Examineur	MCB	Univ. Adrar
M. Omar KHELIFI	Encadreur	MCB	Univ. Adrar

Année Universitaire: 2019/2020

Dédicace



AZIZA.K

A la mémoire de mon cher père (Mhamed) qui est toujours présent dans mon cœur

A la chandelle de ma vie, ma très chère mère (Fatima .F) qui m'a beaucoup encouragée

*A mes chers frères et sœurs Fatima Elzohra ; Abde Elrahim ;
Mouhamed ; Othman ; Abde Elwahab, et femme de mon frère*

A tous mes amis, et à tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité le nom

A tous ceux qui m'ont encouragée tout au long de mes études.

Dédicace



FATIMA.D

*Je dédie cette modeste contribution A mes très chers parents
Abderrahmane Messouda Dahmani.*

*Affable, honorable, aimable : vous représentez pour moi le
symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et
l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de
prier pour moi.*

*Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand
secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne
saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vos mérites
pour tous les sacrifices que vous n'as cessé de me donner depuis
ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Je
vous dédie ce travail en témoignage démon profond amour.
Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accordez
santé, longue vie et bonheur.*

A mon très cher frère et mes très chères sœurs.

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection
que je porte pour vous.*

Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon mari Salem Oued Bennai quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme et la lumière de mon chemin.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A mes chères tantes et ma chère cousine Aziza Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection. A mon cher ami

REMERCIEMENT

Tout d'abord, nous voulons remercier Allah tout puissant pour nous donner le courage et la volonté d'accomplir ce travail.

En tout premier lieu, nous voudrions remercier notre encadreur Monsieur : Khelifi Omar pour son aide et leur conseils concernant les missions évoquées dans ce mémoire, qu'il nous a accompagnés pendant les étapes de préparation.

Et nous remercions tous les responsables de l'université en particulier les enseignant. A toute personne ayant participé de près ou de loin à notre formation et à tous ceux qui nous ont apporté leur soutien et leurs encouragements durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous

ملخص

لا تزال النفايات السائلة من المصانع وغيرها المحملة بالصبغة هي المصادر الأساسية والمهمة لتلويث المياه ومن بينها احمر الكونغو، هذا الأخير عبارة عن صبغ أزوتي أيوني هذا النوع من الاصبغة هو الاكثر استخداما في الصناعة مع العلم أنه مسرطن و خطير جدا على حياة الانسان وهو من بين الاصبغة مطفرة الهدف من عملنا هذا هو دراسة مجموعة من الابحاث السابقة التي قامت بمعالجة موضوع القضاء على احمر الكونغو في محطات المياه بواسطة الامتزاز باستعمال بقايا نباتية و تحويلها الى كربون نشط في إطار و ظروف معينة

الكلمات الرئيسية: التلوث، الامتزاز، الكربون المنشط، احمر الكونغو، الأصباغ.

RESUME

Les déchets liquides des usines et autres industries chargées en colorants sont toujours les principales et importantes sources de pollution de l'eau, y compris colorant ionique à l'azote. Le but de notre travail est de faire une synthèse sur quelques travaux de recherches antérieures ayant effectués l'étude d'élimination du rouge Congo par adsorption à l'aide de résidus végétaux et leur transformation en charbon actif sous certaines conditions. Les résultats analytiques et statistiques de la comparaison entre les différentes études ont montré que le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption du RC et le modèle de pseudo-second ordre bon modèle.

Mots clés : Colorant Azoïque, Rouge Congo, Charbon actif, Adsorption, pollution.

ABSTRACT

Liquid wastes from factories and other industries loaded with dyes are still the main and important sources of water pollution, including a dye ionic nitrogen. The elimination of Congo red by adsorption using plant residues and their transformation into activated carbon under certain conditions. The analytical and statistical results of the different studies showed that **Langmir the Congo** red adsorption isotherms and the pseudo second order model good model.

Keywords: Azoic dye, Congo red, Charcoal, adsorption, pollution.

Table des matières

<i>Résumé</i>	V
<i>Liste de figures</i>	VI
<i>Liste de tableaux</i>	VI
<i>Liste abréviation</i>	VI
<i>Nomenclature</i>	VI
<i>Introduction générale</i>	1

Chapitre I : Pollution des eaux par les colorants

I.1. Pollution	4
I.2 Pollution des eaux	4
I.2.1 Différents types de la pollution des eaux	5
I.2.2 Polluants chimiques présents dans l'eau	5
I.3 Généralités sur les colorants	5
I.3.1 Définitions d'un colorant	6
I.3.2 Utilisation des colorants	6
I.3.3 Classification des colorants	7
I.4 Toxicité des colorants et leur impact environnemental	13
I.5 Toxicité des colorants sur la santé humaine	13
I.6 Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées	14
I.6.1 Traitement biologique	14
I.6.2 Traitement chimique	14
I.6.3 Photo-décoloration de colorant dans les eaux usées	14
I.6.4 Traitement physique	15

Chapitre II : Adsorption et charbon actif

II.1 Théorie de l'Adsorption	17
II.1.1 Définitions	17
II.1.2 Types d'adsorption	17
II.1.3 Description du mécanisme d'adsorption	18

II.1.4 Facteurs influençant sur l'adsorption	19
II.1.5 Classification des isothermes d'adsorption	20
II.1.6 Modèle d'isotherme	22
II.1.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption	24
II.1.8 Etude thermodynamique d'adsorption	27
II.1.9 Utilisation d'adsorption	29
II.2 Charbon actif	29
II.2.1 Définition de charbon actif	29
II.2.2 Propriétés physiques et chimiques	30
II.2.3 Processus de fabrication du charbon actif	31
II.2.4 Utilisation du charbon actif	32
Chapitre III : Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo	
III.1 Présentation des recherches dans le même sujet	34
III.2 Rouge Congo	34
III.2.1 Propriétés acido-basiques	35
III.2.2 Applications	37
III.2.3 Toxicité	37
III.3 Facteurs influant sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif	37
III.3.1 Effet de la tempe de contact	37
III.3.2 Effet du pH	38
III.3.3 Effet de la concentration initiale	39
III.3.4 Effet de la dose d'adsorbant	40
III.3.5 Effet de de la température	41
III.4 Etude des isothermes d'adsorption	41
III.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption	42
III.6 Etude thermodynamique	43
<i>Conclusion générale</i>	46
Référence bibliographiques	48

Liste des figures

Figure I.1	Exemple de colorant Azoïque	8
Figure I.2	Colorant anthraquinoniques	9
Figure I.3	Exemple de colorants triphénylméthanes	9
Figure I.4	Exemple de colorant indigoïdes	10
Figure I.5	Exemple de colorant xanthènes	10
Figure I.6	Exemple de colorant phtalocyanines	10
Figure I.7	Exemple de colorant nitré	11
Figure I.8	Colorant Azoïque insoluble	12
Figure I.9	Colorant de cuve	12
Figure I.10	Colorant direct	12
Figure I.11	Colorant mordant bleue 9	13
Figure II.1	Phénomène d'adsorption (Boukrah Hafida. 2008)	17
Figure II.2	Description de l'adsorption sur un matériau microporeux (Robert s et al2002)	18
Figure II.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. (12/06/2013)	21
Figure II.4	Différents types de charbon actif (a : Charbon actif extrude / b : charbon actif En poudre / c : charbon actif en grain)	30
Figure II.5	Structure du charbon actif	30
Figure II.6	Processus de fabrication du charbon actif	32
Figure III.1	Rouge Congo	35
Figure III.2	Structure du Rouge Congo : (a) pH > 5.2, (b) pH < 5.2	36

Liste des tableaux

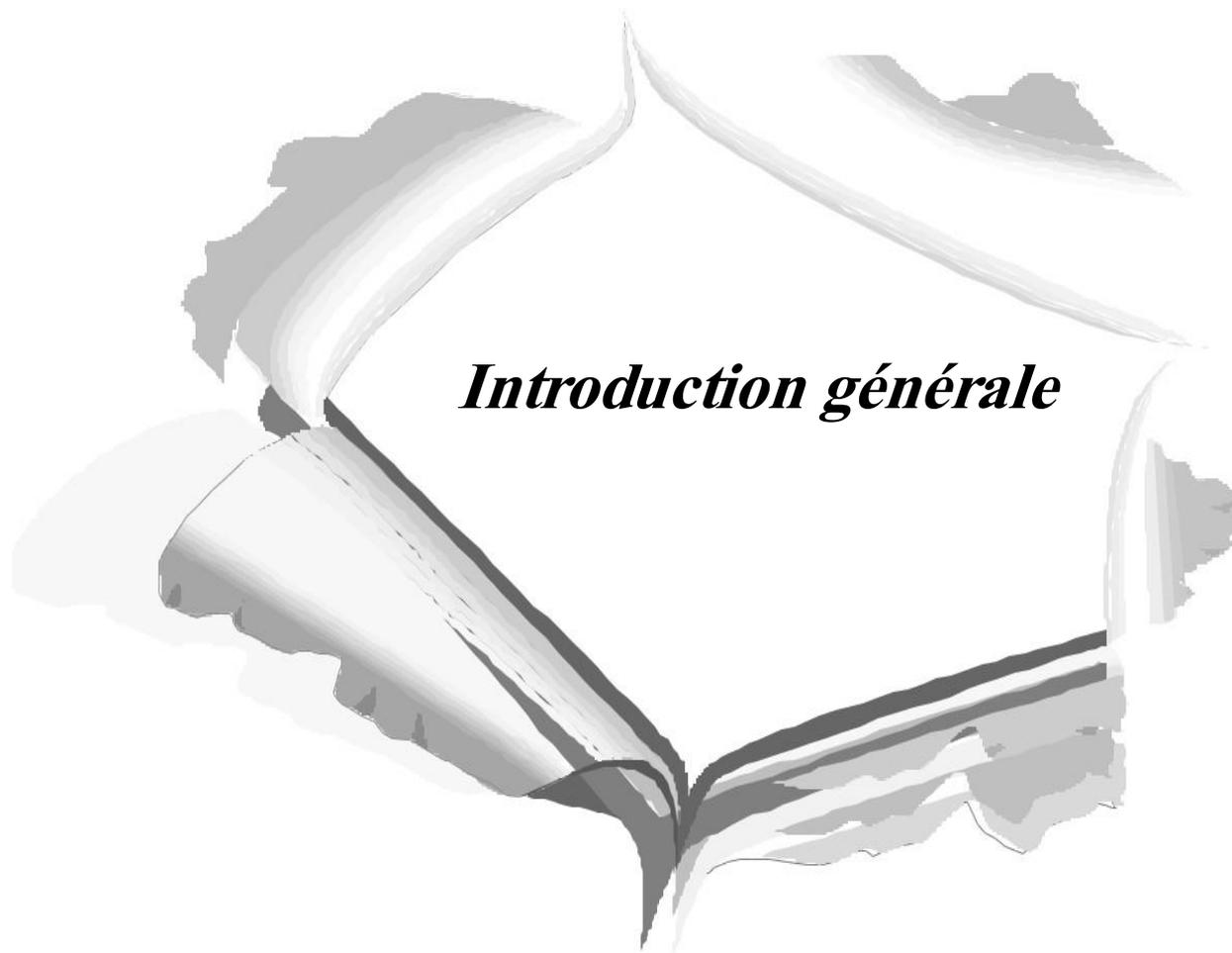
Tableau I.1	Classifications des termes concernant la pollution (Belaroussi A et al, 2014; Bengrine., 2011)	4
Tableau I.2	Principaux groupements chromophores et aux-ochromes, classés par intensité croissante (Lamri N, 2010)	6
Tableau III.1	Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo	36
Tableau III.2	Effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif	38
Tableau III.3	Effet de pH sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif	39
Tableau III.4	Représentent le l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RC par charbon actif	39
Tableau III.5	Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du RC par charbon actif	40
Tableau III.6	Effet de température sur l'adsorption du rouge Congo par charbon Actif	41
Tableau III.7	Les différents modèles des isothermes d'adsorption	42
Tableau III.8	Les différents modèles utilisés pour l'adsorption du rouge Congo par charbon actif	43
Tableau III.9	Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du RC sur les biosorbants.	44

List des abréviations

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MES	Matières En Suspension
MI	Matières Inhibitrices
MO	Matières Organiques
RC	Rouge Congo
PPO	Pseudo Premier Ordre
PSO	Pseudo Second Ordre
UV	Ultra-Violet

Nomenclatures

C0	Concentration initial du colorant (mg.L ⁻¹)
Ce	Concentration à l'équilibre (mg .L ⁻¹)
Ct	Concentration du colorant à l'instant t (mg.g ⁻¹)
K1	Constante de vitesse du modèle de 1 ^{er} ordre (min ⁻¹)
K2	Constante de vitesse du modèle de 2 ^{eme} ordre (mg g ⁻¹ min ⁻¹)
Kd	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (min ⁻¹)
KF	Constante de Freundlich (mg ^{1-(1/n)} l ^{1/n} g ⁻¹)
KL	Constante de Langmuir (L.mg ⁻¹)
KT	Constante de Temkin (L.mg ⁻¹)
m	Masse d'adsorbant (g)
nf	Coefficient de Freundlich
qe	Quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg.g ⁻¹)
qm	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg.g ⁻¹)
qt	Quantité de colorant adsorbée à l'instant t (mg.g ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol ⁻¹ K ⁻¹)
t	temps (min)
t1/2	Temps de demi-adsorption
T	Température (°C)
V	Volume (L)
ΔH°	Variation d'enthalpie (J. mol ⁻¹)
ΔG°	Variation d'énergie libre (J. mol ⁻¹)
ΔS°	Variation d'entropie (J. mol ⁻¹ .K ⁻¹)



Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale (**Douinat, 2012**).

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. (**Mameri, 2017**)

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants. Elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation.

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. (**Douinat, 2012**)

Plusieurs recherches ont intéressé à l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, adsorbant biodégradable, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés, à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption. (**Aliouane, 2017**)

La valorisation des résidus d'agriculture ; sans générer de polluants est un grand défi et est recommandé pour un développement industriel durable afin de préserver l'environnement.

Introduction Générale

Les déchets de biomasse sont bon marché: peau de pomme , les noyaux des dattes , les noyaux d'olives les noyaux de pêche , les épis de maïs , les grains de café et le marc de café, les déchets de thé ,la bagasse ,la coquille de noix de coco et les noyaux d'abricot avec une teneur élevée en carbone peuvent être utilisés comme précurseurs pour la production de charbon actif. Ces précurseurs moins chers et renouvelables par rapport au charbon actif commercial. **(Benamraoui, 2014)**

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances des charbons actifs préparés à partir d'une biomasse locale, et son application dans l'élimination par adsorption d'un colorant anionique connu pour sa toxicité qui est le Rouge Congo (RG) contenu dans l'eau. Ce travail se subdivise en trois principaux chapitres portant dans le 1^{er} chapitre des pollutions des eaux par les colorants. Le deuxième chapitre décrit le phénomène d'adsorption en présence du charbon actif, et le troisième chapitre est consacré sur la synthèse bibliographique des travaux de recherche sur l'adsorption du rouge Congo. Enfin le manuscrit se termine par une conclusion générale.



Chapitre I :

***Pollution des eaux par
les colorants***

L’homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles. Ce problème ne se traite plus à l’échelle locale ou régionale mais il est devenu de dimension mondiale (**Khammi et al. 2015**). Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serai ce que brièvement, les différents types et sources de pollution de l’eau rencontrés assez fréquemment. (**Micheet al. 2010**)

I. Pollution des eaux par les colorants

I.1) Pollution

La pollution désigne la dégradation d’un biotope par l’introduction, généralement humaine, de substances chimiques ou organiques, gènes ou de radiations (radioactivité, lumière artificielle), altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de l’écosystème. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique (**Encyclopédie, 2009**).

Tableau I.1: Classification des termes concernant la pollution (**Belaroussi et al. 2014 ; Bengrine, 2011**)

Classification selon le type de polluant	Classification selon l’origine de la pollution	La pollution par type du milieu
-Pollution physique	-Pollution domestique	-La pollution de l’air
-Pollution chimique	-Pollution urbaine	-La pollution de l’eau
-Pollution biologique	-Pollution agricole	-La pollution de sol
	-Pollution industrielle	

I.2) Pollution des eaux

Il existe plusieurs définitions de la pollution de l’eau. Celle proposée par **Boeglin (1997)** correspond à une modification de ses propriétés naturelles (physique, chimique, biologique et microbiologique), suite entre autres au rejet de substances solubles ou insolubles pouvant entraîner des perturbations sur l’environnement et la santé humaine (**Boeglin, 1997**). Ces perturbations peuvent déséquilibrer le milieu et modifier profondément les communautés animales et végétales. Elles peuvent aussi rendre l’eau impropre aux quelconques utilisations.

I.2.1 Différents types de la pollution des eaux : On distingue deux types la pollution :

- a. **Pollution accidentelle :** est une pollution ponctuelle, souvent de grande envergure, comme une marée noire (**Bertrand, 2011**).
- b. **pollution chronique :** correspond quant à elle au rejet de matières permanentes de faibles doses de polluants dans un écosystème (émissions urbaines, activités agricoles, rejets industriels) (**Bertrand, 2011**).

I.2.2 Polluants chimiques présents dans l'eau

Les principaux polluants chimiques présents dans l'eau (**Oubagha, 2011**)

- Les sels minéraux ;
- Les acides et les alcalins ;
- Les matières en suspension (MES) ;
- Les matières organiques (MO) ;
- Les matières inhibitrices (MI) ;
- Les déchets solides divers ;
- Les détergents synthétiques ;
- Les matières colorantes.

I.3) Généralités sur les colorants

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

La molécule colorante est un chromogène, plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le **tableau I.2** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires.

La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (**Capon, 1999**).

Tableau I.2: Principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Lamri, 2010).

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (Pagga *et al.* 1986).

I.3.1 Définition d'un colorant

Le colorant est défini comme un produit capable de teindre une substance de manière durable. Ils ont des groupes qui leur donnent de la couleur: ils sont appelés chromophores et des groupes qui leur permettent de se fixer aux chromophores.

I.3.2 Utilisation des colorants

Notre environnement ne peut plus se passer de problèmes de coloration. En fait, la nourriture est délicieuse car elle est très colorée. Un régime sans additifs est désormais hors de question. Les aliments crus pour les consommateurs ne semblent «pas bons». La couleur et l'apparence de l'aliment ont un effet psychologique sur le goût perçu de l'aliment. Les aliments

inhabituels (poulet bleu, pommes de terre vertes et viande jaune) sont consommés à contrecœur, tandis que le goût reste le même.

Les colorants ont parfois une utilisation non commerciale comme le carotène qui se transforme en vitamine A₁. L'atrazine se stabilise en vitamine C dans les boissons; les couleurs foncées agissent comme une protection solaire et protègent les éléments sensibles.

Le marché des colorants alimentaires représente plusieurs milliards de francs, ce qui indique l'importance de la couleur dans nos aliments.

I.3.3 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats :

a) Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments :

- Le nom générique de la classe d'application.
- La couleur.
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "coloré index " (**Boulal al. 2014**).

b) Classification technique

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu (**Dor, 1989**).

❖ On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse : - **Colorants naturels** : Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à

l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes (**Boulal, 2014**).

❖ **Colorants synthétiques** : Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) (**Simont, 1982**). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels (**Griffiths, 1984**).

c) Classification chimique

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

❖ **Colorants azoïques** : Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques.

Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (**Bauer et al. 2001**). Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non ioniques solubles dans l'eau. (**Barfknecht, 1985**).

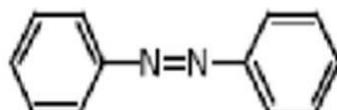


Figure-1 : Exemple de colorant Azoïque

❖ **Colorants anthraquinoniques :** Les colorants anthraquinoniques sont les plus importants après les pigments azoïques. La formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est le noyau d'un kinon qui peut être lié par des groupes hydroxyle ou amine. Ces produits sont utilisés dans la coloration des fibres de polyester, de l'acétate de cellulose et du tri acétate.

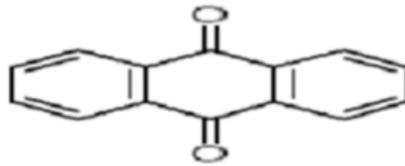


Figure I-2: Exemple de colorant anthraquinoniques

❖ **Les colorants triphénylméthane:** Le triphénylméthane est dérivé du triphénylméthane, un hydrocarbure qui a trois cycles phényle liés au carbone central. Cette structure de base se retrouve dans un grand nombre de composés organiques colorés. Le triphénylméthane et ses dérivés hétérogènes sont la classe la plus ancienne de colorants synthétiques. Actuellement beaucoup moins importants que les pigments azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir une gamme complète de teintes. Le triphénylméthane est largement utilisé dans les industries du papier et du textile teinture nylon, laine, soie et coton.

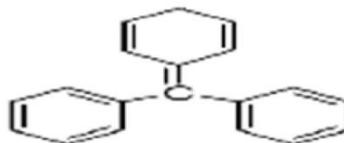


Figure I-3: Exemple de colorant triphénylméthane

❖ **Les colorants indigoïdes :** Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux (**Stolte et al. 2001 ; Moncada al. 1991**).

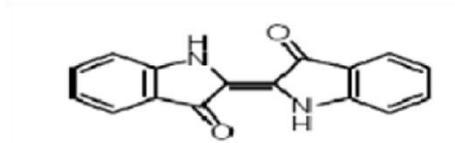


Figure I-4: Exemple de colorant indigoïdes

❖ **Les colorants xanthènes :** Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression (Nestmann *et al.* 1979 ; Kornbrust *et al.* 1985)

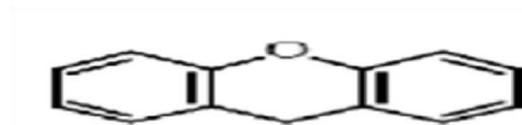


Figure I-5: Exemple de colorant xanthènes

❖ **Phtalocyanines:** La phtalocyanine a une structure complexe avec un atome métallique central, et les pigments de ce groupe sont obtenus par la réaction des dés opanopène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

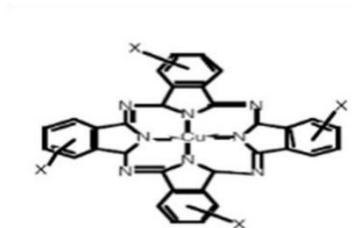


Figure I-6: Exemple de colorant phtalocyanines

❖ **Les colorants nitrés et nitrosés :** Les dentés et les nitroxes sont une classe de pigments très limitée et relativement ancienne. Toujours en usage, en raison de son prix très doux associé simplement à sa structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO^{-2}) en position ortho d'un groupe donneur d'électrons (groupe hydroxyle ou amino).

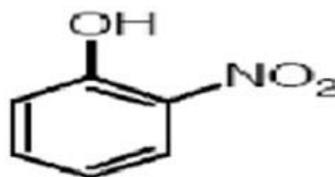


Figure I-7: Exemple de colorant nitré

I.3.4 Classification tinctoriale

Si la classification chimique intéresse le fabricant Parmi les colorants, le pigment est à privilégier selon les domaines d'application. Ainsi, il est donné la solubilité du colorant dans le bain de colorant, son affinité pour différentes fibres et la nature de la fixation. Il s'agit d'une résistance variable selon que la liaison colorant / substrat est de type ionique, hydrogène, van der Waals ou covalente. Il existe différentes classes de colorants définis cette fois par les auxochromes.

❖ **Colorants acides ou anioniques :** Soluble dans l'eau grâce aux groupements sulfonate ou carboxyle, cela s'appelle car il permet la teinture des fibres animales (laine et soie) et de certaines fibres acryliques modifiées (nylon et polyamide) dans un bain légèrement acide. L'affinité des fibres de colorant est le résultat des liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres tissulaires.

❖ **Colorants basiques ou cationiques :** Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les connexions entre les sites cationiques des pigments et les sites des fibres anioniques sont réalisées. Au stade de la disparition de la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt pour l'apparence des fibres acryliques, ce qui a permis des teintes très vibrantes et résistantes.

❖ **Colorants développés ou azoïques insolubles :** Les colorants insolubles ou azoïques développés se forment directement sur les fibres. Dans la première étape, le support tissulaire est imprégné d'une solution de naphthol (coupleur). Les précurseurs de la petite molécule sont alors suffisamment traités pour se répandre dans les pores et les fibres avec une solution de sel de d'ionium qui, par la réaction de couplage, conduit au développement immédiat du colorant azoïque.

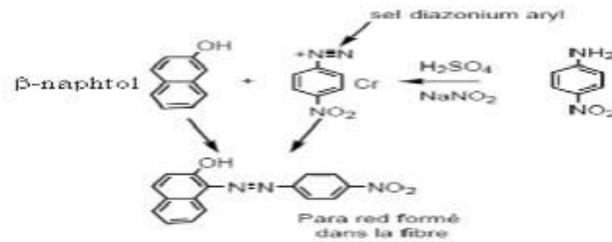


Figure I-8: Colorant Azoïque insoluble

❖ **Colorants de cuve** : Les pigments de TVA sont insolubles et doivent être convertis en dérivés leuco en réduisant l'alcalinité. Le colorant se termine par l'oxydation du colorant sur le site dans sa forme insoluble initiale. Les colorants étroits sont connus pour leur bonne résistance aux agents dégradants, tels que l'indigo pour teindre les jeans ou les jeans.

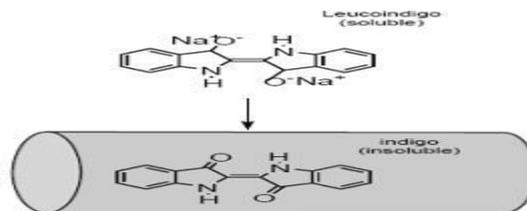


Figure I-9: Colorant de cuve

❖ **Colorants réactifs** : Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores provenant principalement des familles azo, anthraquinone et phtalocyanine. Son nom est associé à la présence d'une fonction chimique réactive, de type thiazine ou phénylsulfone, qui assure la formation d'une forte liaison covalente avec les fibres. Soluble dans l'eau, utilisée dans la teinture du coton et éventuellement dans la laine et les polyamides.

❖ **colorants directs** : Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives attirées par l'électricité de la charge. Il se distingue par son affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, associé à la structure plate de sa molécule.



Figure I-10: Colorant direct

❖ **Colorants à mordants** : pigments mordent. Il contient généralement des ligands fonctionnels capables d'interagir fortement avec de l'aluminium, du chrome, du cobalt et du sel de cuivre, Nickel ou fer pour donner différents complexes colorés avec tapisserie.

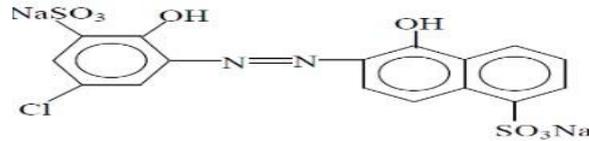


Figure I-11: Colorant mordant bleue 9

❖ **Colorants dispersés** : Les colorants dispersés sont hautement insolubles dans l'eau et appliqués sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils peuvent, lorsqu'ils sont teints à haute température, se propager dans des fibres synthétiques puis s'y réparer.

I.4) Toxicité des colorants et leur impact environnemental

Les rejets d'effluents des industries textiles chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité peut provoquer la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. De ce fait, ils peuvent persister longtemps, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes). Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement. (Aliouche, 2017)

I.5) Toxicité des colorants sur la santé humaine

Les colorants synthétiques sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Les colorants de synthèse entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie (Barka, 2011).

I.6) Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées

Dans les pays développés les eaux usagées des usines de colorants et de textiles sont traitées par plusieurs techniques d'élimination avant de quitter l'usine (**Hunger, 2003**).

Les principales techniques d'élimination des colorants dans les eaux usagées sont:

I.6.1. Traitement biologique

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobie à besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur laboure activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air (**Hunger, 2003**)

I.6.2. Traitement chimique

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique (Fe^{+3}) ou d'aluminium (Al^{+3}) l'effluent.

L'oxydation chimique est une méthode plus récente de traitement d'effluent, particulièrement les effluents chimiques. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes (**Hunger, 2003**)

I.6.3. Photo-décoloration de colorant dans les eaux usées :

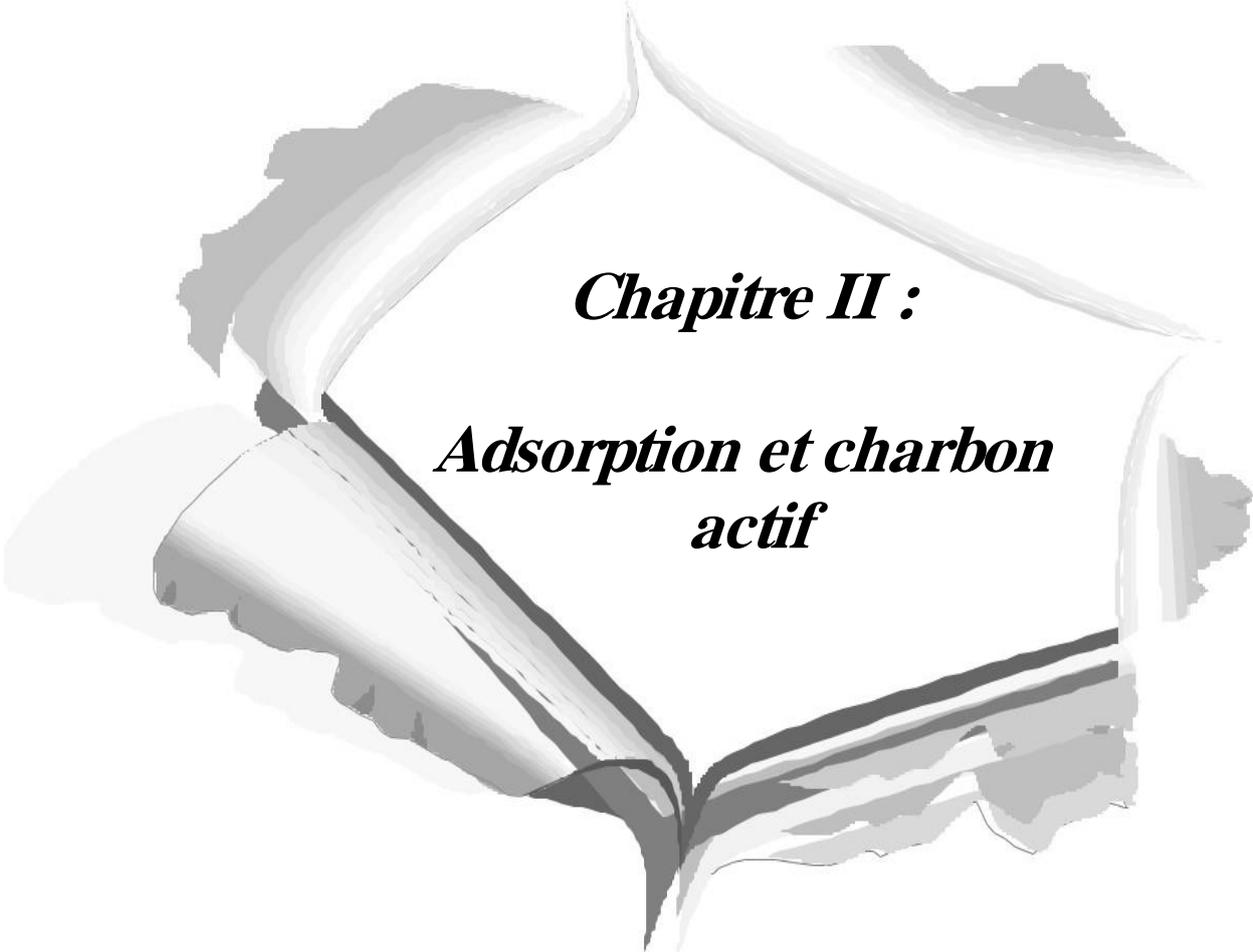
La photo-décoloration est l'une des réactions importantes de rayonnement ultra-violet (UV) sur les molécules de colorants. La lumière UV peut causer divers types de réactions, apportant des changements structurels ou de la transformation de molécules de colorant qui pourraient contribuer considérablement à leur dégradation dans l'environnement et photo-dégradation dans la solution. Dans la photo-décomposition sont classées trois techniques principales. La photo dégradation directe, les processus de photo-oxydation et de photo-dégradation. La photo-dégradation directe est un processus dans lequel la dégradation procède par excitation directe du polluant par la lumière UV (**Peters et al. 1996**) La photo-oxydation

est un processus d'oxydation axés sur la lumière initiées par des espèces oxydantes actives tels que l'oxygène moléculaire ou les radicaux hydroxyles (**Bolton, 1994**)

I.6.4. Traitement physique

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux colorées entre autres la filtration sur membrane, l'osmose inverse, l'adsorption.

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées urbaines ou industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques. (**Bolton, 1994**)



Chapitre II :

*Adsorption et charbon
actif*

L'adsorption, est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux, principaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche.

En effet, d'énormes quantités de déchets sont généralement disponibles au niveau des exploitations agricoles et des installations agroindustrielles de nombreux pays, où notamment les résidus de l'agriculture représentent une part importante (Benamraoui, 2014).

II.1) Théorie de l'Adsorption

II.1.1 Définitions

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté / solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorption (Barka, 2008).

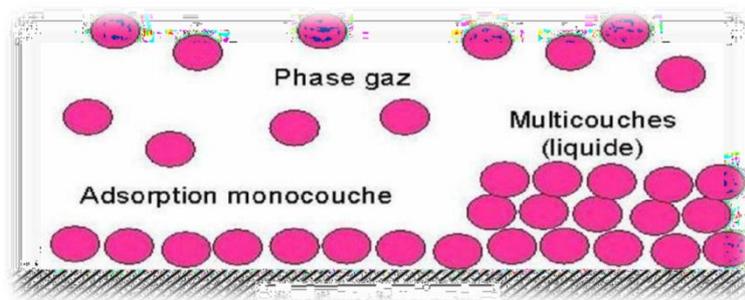


Figure II.1: Phénomène d'adsorption (Boukrah Hafida, 2008)

II.1.2 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique et chimique plus de détails sont évoqués ci-dessous :

a. Adsorption physique

La fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals, et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement résorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. (Boughaita, 2017).

b. Adsorption chimique

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption (Boughaita, 2017).

II.1.3 Description du mécanisme d'adsorption

Généralement l'adsorption est décrite par quatre étapes, la figure II.2 explique ces étapes. Représente un matériau adsorbant de plusieurs domaines dans lesquels peuvent et se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

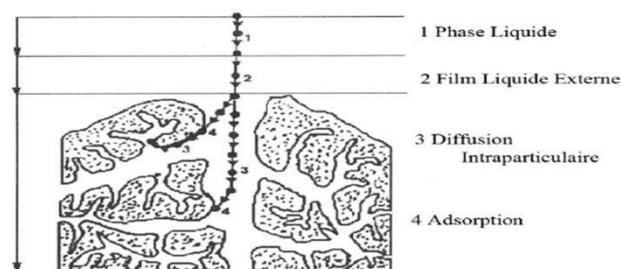


Figure II. 2: Description de l'adsorption sur un matériau microporeux (Roberts *et al.* 2002)

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

- 1- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3- Transfer intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile (**Cardot, 1999**).

II.1.4 Facteurs influençants sur l'adsorption

Équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

a) Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale.

b) Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

d) Nature de l'adsorbat

D'après la règle de LUNDENIUS: "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée". D'après la règle de Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues.

d) Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

e) pH

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

f) Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques (**Eman, 2011**).

II.1.5 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.

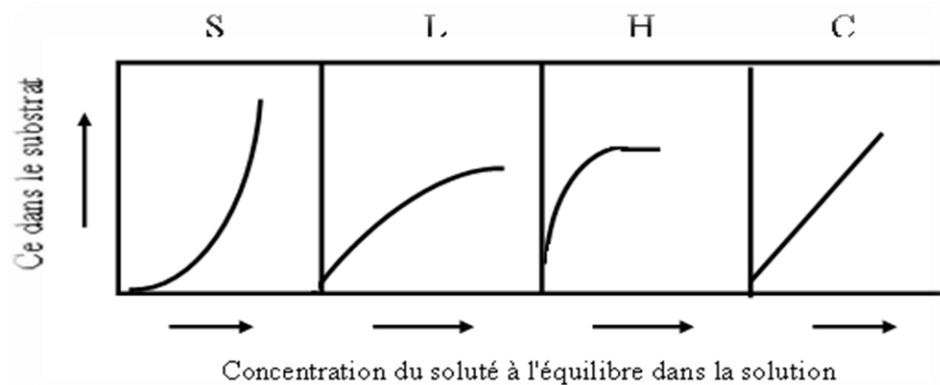


Figure II.3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles *et al.* (12/06/2013)

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

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

a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules

(adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (**Barka, 2008**)

II.1.6 Modelé d'isotherme

Les modèles les plus fréquemment utilisées pour expliquer les phénomènes d'adsorption solide-liquide sont :

a) Modèle Langmuir

Le modèle de Langmuir, proposée en 1918 repose sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site peut adsorber une seule molécule;
- Les sites ont la même affinité pour les impuretés en solution ;
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents ;
- La surface du solide est uniforme
- la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche -Il y a équilibre entre les molécules des deux phases. L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante:

$$q_e = \frac{q_m \cdot k_L \cdot C_e}{1 + C_e k_L} \quad (\text{II.1})$$

La forme linéaire de cette équation s'écrit comme suit:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e k_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{II.2})$$

En traçant la droite $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ et on détermine la valeur de la capacité maximale

(Barka, 2008)

b) Modèle de Freundlich

C'est un modèle empirique largement utilisé pour la représentation expérimentale de l'équilibre d'adsorption. L'isotherme se présente sous la forme:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{II.3})$$

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de ce modèle :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$ (Bougadah, 2007).

c) Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin est basée sur l'hypothèse que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide.

$$q_e = \left(\frac{R.T}{b}\right) \cdot \ln(A \cdot C_e) \quad (\text{II.5})$$

Où, sous sa forme linéaire : $q_e = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e$ (II.6)

Avec : $B = \frac{R.T}{b}$

$$b = \frac{\Delta Q}{q_m}$$

A ou K_t : la constante de Temkin (en $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$);

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption (en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

En portant q_e en fonction de $\ln C_e$ on obtient une droite de pente « B » et d'ordonnée à l'origine « $B \cdot \ln A$ », cela permet la détermination des deux paramètres de **Temkin**, A et b, puis en introduisant une valeur de q_m (par exemple issue de l'application de Langmuir), on peut calculer ΔQ . (Azmiier. Akhabibor, 2011).

II.1.7 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Les quatre modèles cinétique les plus fréquemment utilisés sont : modèle de pseudo-premier-ordre (PPO), pseudo-second-ordre (PSO), Elovich et diffusion intra particule .

a. Le modèle de pseudo premier ordre(PPO)

L'expression est donnée par Lagergren :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.7})$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de réaction du pseudo premier ordre (min^{-1}).

q_e : Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

q_t : Quantité du soluté adsorbée à l'instant t en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). t : temps de contact en (min).

Après intégration avec les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II.8})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{II.9})$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e .

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption (Benamraoui, 2014).

b. Le modèle de pseudo second – ordre(PSO)

Le modèle pseudo –second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.10})$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de réaction de second ordre en (min^{-1}).

q_e : Quantité du soluté adsorbée à l'équilibre en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). q_t :

Quantité du soluté adsorbée à l'instant t en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$q_t = \frac{(k_2 q_e^2 t)}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{II.11})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II.12})$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg .g⁻¹).

On trace $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e .

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption (**Joseph, 2009**)).

c. Modèle D'Elovich

Il est exprimé par

$$\frac{qt}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{II.13})$$

Où :

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g .min) et β : la constante de désorption (g .mg⁻¹).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ et que $q_t = 0$ à $t = 0$, donc on obtient :

$$q_t = \frac{1}{\beta \ln(\alpha\beta)} + \frac{1}{\beta \ln t} \quad (\text{II.14})$$

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β (**Lva. Hea, 2006**).

d. Diffusion intra-particulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion Intra-particulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris (1963). Ces travaux montrent que :

$$q_t = k_i t^{\frac{1}{2}} + C \quad (\text{II.15})$$

Où k est la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, et C le paramètre de l'équation de Weber et Morris. Le modèle de diffusion intra-particulaire est vérifié lorsque le tracé de q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une relation linéaire, avec une pente égale à K_i et ordonnée à l'origine égale à C . Si cette droite passe par l'origine, cette étape est dite limitant.

Dans le cas où cette droite ne passe pas par l'origine, la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption, ce qui implique que d'autres mécanismes sont impliqués (Arar, 2016).

II.1.8 Etude thermodynamique d'adsorption

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que la variation de l'entropie, de l'enthalpie et de l'enthalpie libre.

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution K_d qui est défini par la relation suivante :

$$K_d = q_e / C_e \quad (\text{II.16})$$

Avec :

q_e : Quantité de l'adsorbat par unité de masse de solide à l'équilibre (mg/g). Elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (\text{II.17})$$

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg.L^{-1}) V :

Volume de la solution (L).

Donc
$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \cdot v/m \quad (\text{II.18})$$

La variation de l'enthalpie libre (ΔG) d'un système subissant une transformation température et pression constantes est donnée par l'équation :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (\text{II.19})$$

Avec :

ΔH : Variation de l'enthalpie.

ΔS : Variation de l'entropie.

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution K_d

$$\Delta G = \Delta G^0 + R \cdot T \ln K_d \quad (\text{II.20})$$

A l'équilibre $\Delta G = 0$, par conséquent :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{II.21})$$

D'autre part :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (\text{II.22})$$

Alors :
$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{II.23})$$

Qui n'est autre que la loi de Van'THoff.

La droite obtenue en portant $\ln K_d$ fonction de $1/T$ permet d'une part, de déterminer la valeur de ΔS^0 qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe

de ΔH^0 du processus nous renseigne sur l'exo-thermicité ou l'endo-thermicité du processus d'adsorption. Tandis que la valeur de ΔG^0 nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption (**Smirnov, 1988**).

II.1.9 Utilisation d'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

1. Séparation des gaz: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
2. Séparation des liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
3. Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles, ...etc.) (**Yahiaoui, 2012**).

Type d'adsorbants :

- Argiles et terres colorantes.
- Charbons actifs.
- Gels de silices.
- Alumines et bauxites activées.
- Tamis moléculaires (**Khammi, 2015**).

II.2) Charbon actif

II.2.1 Définition de charbon actif

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant (**Stoeckli, 1990**).

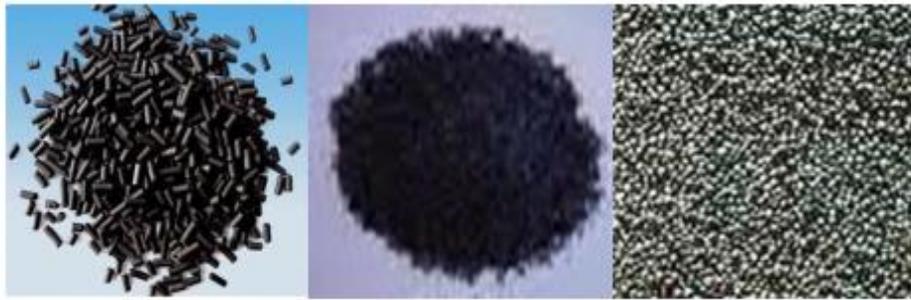


Figure II.4 : Différents types de charbon actif (a : Charbon actif extrudé ; b : charbon actif en poudre ; c : charbon actif en grain).

II.2.2 Propriétés physiques et chimiques

II.2.2.1 Propriété physiques

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante.

L'application de l'équation de **Braunauer-Emmet** et Teller : aux isothermes d'adsorption de N_2 et CO_2 respectivement à -195 et $25^\circ C$ sur les matériaux adsorbant, permet la détermination de cette aire spécifique.

La dimension des pores, déterminée par la technique de prosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ($d > 50$ nm)
- Les mésopores (2 nm $< d < 50$ nm)
- Les micropores ($d < 2$ nm)

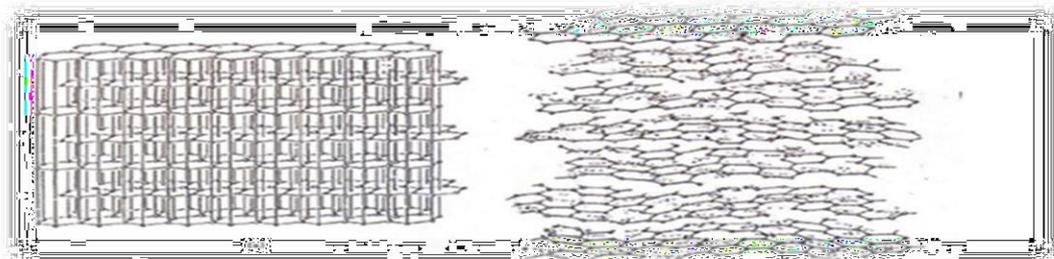


Figure II. 5: Structure du charbon actif.

II.2.2.2 Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles. Lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

- ❖ Les charbons de type L qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristique de nature hydrophile.
- ❖ Les charbons de type H au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe (Amrouche, 2013).

II.2.3 Processus de fabrication du charbon actif

La production du charbon actif passe par plusieurs étapes. La première étape consiste en la calcination du matériau en l'absence d'oxygène pour obtenir un solide riche en carbone. La deuxième étape est l'activation afin de développer une texture poreuse. Il existe deux types de procédé d'activation, physique ou chimique.

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent faiblement oxydant comme, l'air, la vapeur d'eau ou le dioxyde de carbone pendant 24 à 72 heures. Les agents d'oxydation peuvent être utilisés, seuls ou mélangés. Ce procédé est donc limité par le transport de l'agent oxydant au sein du matériau. Le contrôle de la température est un paramètre important : en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du charbon reste inactivé ; l'activation chimique et la carbonisation sont procédées simultanément entre 400 et 600°C en présence d'agents d'oxydation comme, acide phosphorique, acide sulfurique, chlorure de zinc, sels de cuivre, soude ou potasse. Le matériau précurseur est imprégné de ces agents.

La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le taux d'imprégnation. Les étapes essentielles de préparation du charbon actif sont présentées sur la figure II.6 (Chabbout, 2013).

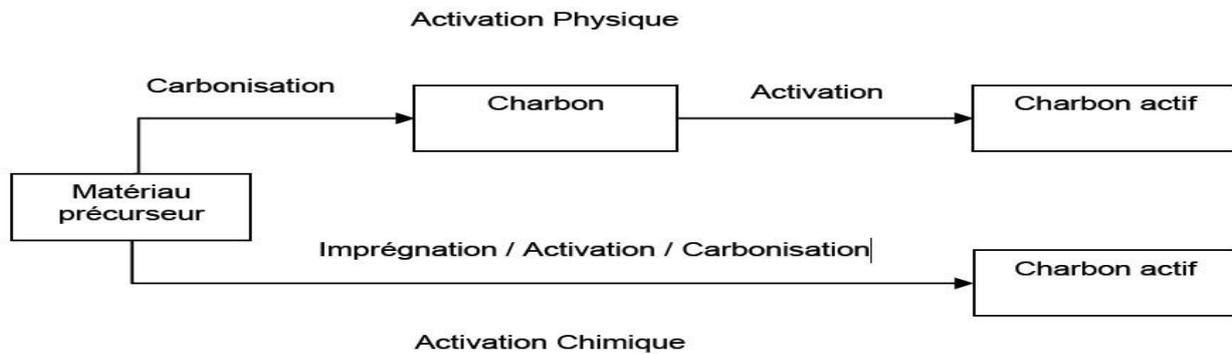


Figure II.6: Processus de fabrication du charbon actif.

II.2.4. Utilisation du charbon actif

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits. Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges.

En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée. La matière première utilisée est souvent le bois.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les méso-pores les plus gros qui jouent le rôle le plus important. La nature de la surface est également un facteur déterminant du pouvoir adsorbant, principalement vis-à-vis des électrolytes (Amrouche, 2013).



Chapitre III :
Synthèse bibliographique
sur l'adsorption du rouge
Congo

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Dans ce chapitre, On va donner une synthèse sur quelques travaux qui ont étudié l'adsorption de rouge Congo sur des charbons actifs préparés à partir des différents matériaux précurseurs. En premier lieu, nous avons présenté les travaux sélectionnés dans cette partie, puis on va présenter l'effet des différents paramètres influençant le processus d'adsorption tels que la concentration initiale, pH du milieu, la masse du matériau adsorbant, temps de contact et la température sur l'adsorption du RC(Rouge Congo). En fin, nous réalisons une étude synthétique des modèles isothermes et modélisation des cinétiques d'adsorption en plus les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatif à l'adsorption du RC sur les adsorbants.

III.1)Présentation de la recherche étudiée (thèses, mémoires, articles)

En raison du taux élevé de pollution de l'eau à cause des déchets d'usines, qui comprennent les colorants, de nombreux chercheurs sont venus étudier ce problème pour obtenir des solutions convaincantes et peu coûteuses en utilisant des résidus et déchets agricoles et en les convertissant en charbon actif afin d'éliminer le rouge Congo à partir des solutions aqueuses ou des effluents aqueux.

Préparation et caractérisation d'un charbon actif à base d'un déchet agricole Grignons d'olives (**Benjaballah et al. 2016**). Etude de l'élimination des colorants par adsorption sur une biomasse locale noyaux de jujube (**Aliouane et al. 2017**). Application des tiges des dattes dans l'adsorption de polluants organique Tige de Datte (**Nait, 2014**). Etude d'adsorption du rouge Congo sur charbon actif préparé à partir des noyaux de jujube (**Mameri, 2017**). Valorisation d'un déchet agro-alimentaire pour l'adsorption de micropolluants (**Douinat, 2012**). Etude cinétique de l'adsorption du rouge Congo sur une bentonite (**Bagane et al. 2013**). Modification chimique d'une argile naturelle par un sel de pyridine Application l'adsorption du rouge Congo (**Guenfoud, 2017**), et ces matériaux ont été étudiés comme les plus importants biomatériaux adsorbants bon marché et économiques pour le Rouge Congo(RC).

III.2)Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant synthétique, obtenu par l'action de la Diaz benzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. Le numéro du Collor

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Index (C. I. C'est la référence internationale en matière de colorants) du rouge Congo est le 22 120. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques Site.

L'usage du Rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du Cotton, p pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des Colorants les plus utilisés en mycologie générale.

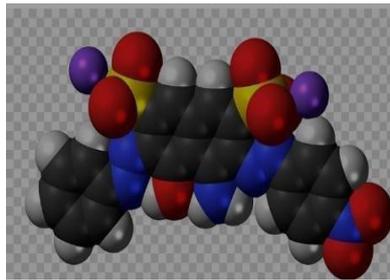


Figure III.1: Rouge Congo

III.2.1 Propriétés acido-basiques

Le rouge Congo est utilisé comme indicateur de pH. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution. Couleurs du rouge Congo

Couleurs du rouge Congo	Forme acide bleu	zone de virage pH 3.0 à pH 5.2	forme basique rouge
-------------------------	------------------	-----------------------------------	------------------------

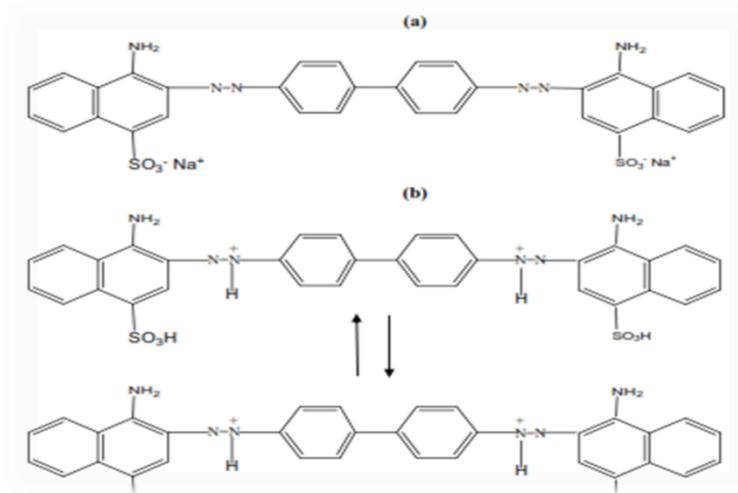


Figure III. 2: Structure du Rouge Congo à : (a) $\text{pH} > 5.2$ et (b) $\text{pH} < 5.2$ (Purkait *et al.* 2006)

Tableau III.1 : Propriétés physico – chimiques du Rouge Congo

Formule brute	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtyamine4-sulfonique.
Synonymes.	C.I.Direct Red28.
Masse molaire.	$696.663 \pm 0.04\text{g.mol}^{-1}$
Apparence.	Poudre rouge foncé.
Température de fusion.	Supérieure 360°C .
Pression d'ébullition.	760mmHg.
Solubilité.	25g.l^{-1} dans l'eau à 0°C ; très soluble dans l'alcool.

III.2.2 Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides... Contrairement à une certaine opinion, le Rouge Congo n'est pas un colorant spécifique de la cellulose ou de la chitine.

En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois.

III.2.3 Toxicité

En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérigènes. La prise en charge immédiate du problème est prioritaire, mais doit prendre en compte le risque systémique qui conditionne le pronostic :

- ❖ Traitement évacuateur par aspiration naos-gastrique.
- ❖ Traitement spécifique avec le N-acétylcystéine qui neutralise les métabolites réactifs.

La dose létale orale LD50 du Rouge Congo, pour les rats est de 15200 mg.kg⁻¹ de poids corporel, est de 4000 mg.kg⁻¹ pour l'ensemble des lapins et pour l'être humain est de 143 mg.kg⁻¹ de poids corporel (**Douinat, 2012**).

III.3) Facteurs influant sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif

Le processus d'adsorption du pigment rouge Congo par charbon actif est affecté par un groupe de facteurs importants, notamment : pH, température, temps de contact, dose d'adsorbant, degré d'agitation, force ionique, qui été abordé par les chercheurs dans leur étude. Ceci sera expliqué dans les tableaux suivants :

III.3.1 Effet des tempes de contact

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbant solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide, mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Tableau III.2 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif.

Effet du temps	Temps d'équilibre	Qe (mg/g) ou R(%)	Références
0 à 180 min	125 min	85%	(Benjaballah <i>et al.</i> 2016)
20 à 420 min	120 min	25(mg. g ⁻¹)	(Aliouane <i>et al.</i> 2017)
0 - 150 min	135 min	13(mg. g ⁻¹)	(Nait. 2014)
20 à 400 min	280 min	17(mg.g ⁻¹)	(Mameri, 2017)
20 à 400 min	122 min	95%	(Douinat, 2012)
0 à 360 min	180 min	80%	(Bagane <i>et al.</i> 2013)
0 à 180 min	180 min	99%	(Guenfoud, 2017)

A travers les résultats obtenus par les chercheurs, on peut voir que l'élimination du rouge Congo augmente avec le temps, atteignant son apogée en deux heures ou plus et est adsorbée par le charbon actif.

III.3.2 Effet du pH

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et/ou anioniques. (Sbah Elbariji, 2006).

Nous avons étudié sept résultats de recherche pour l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs. Les résultats d'adsorption du rouge Congo par différents adsorbants en fonction du pH sont représentés dans la table suivant le tableau III.3

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Tableau III.3: Effet de pH sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif.

Effet de pH	pH de l'équilibre	Qe (mg/g) ou R (%)	Références
2 - 12	2	99%	(Benjaballah <i>et al.</i> 2016)
2 - 10	4	80%	(Aliouane <i>et al.</i> 2017)
1 - 10	2	98%	(Nait, 2014)
2 - 14	2	98%	(Mameri, 2017)
2 - 12	2	95%	(Douinat, 2012)

L'effet du pH sur l'élimination du Congo-Rouge est montré sur le tableau III.3 de sorte que le taux de le pH influe sur le comportement du Rouge Congo, principalement en milieu acide (pH= 2,5), où l'on observée changement de couleur de la solution. On note également que l'équilibre du PH est à peu près confiné entre 2 à 4, ou plutôt égal à 2

III.3.3 Effet de la concentration initiale

Tabule III.4: représentent le l'effet de la concentration initiale sur l'adsorption du RC sur charbon actif.

Effet de C ₀	C _e d'équilibre	Qe (mg/g)ou R (%)	Références
1 - 60 mg/l	40mg/l	80%	(Benjaballah <i>et al.</i> 2016)
20-45mg /l	40mg /l	95%	(Aliouane <i>et al.</i> 2017)
10 - 150 ppm	150ppm	85%	(Nait, 2014)
10 - 70 mg/l	70mg/l	88%	(Mameri, 2017)
50 - 100 mg/l	100mg/l	99%	(Douinat, 2012)
5 - 30 mg/l	25 mg/l	90%	(Bagane <i>et al.</i> 2013)

On remarque que la capacité d'adsorption des ions de RC augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en RC. Ainsi, on peut dire qu'il existe une relation directe.

III.3.4 Effet de la dose d'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. (Douinat, 2012)

Tableau III.5 Effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du RC par différents biosorbants.

Effet de la dose d'adsorbant	Dose à l'équilibre	Qe (mg/g) ou R (%)	Références
2 - 40 mg/g	40	75%	(Benjaballah <i>et al.</i> 2016)
0.2 - 6 g/	5	98%	(Aliouane <i>et al.</i> 2017)
0.5 - 2 g/l	1	99%	(Nait, 2014)
0.05 - 6 g/l	4	80%	(Mameri, 2017)
0.1 - 1 g /l	0.7	225mg /g ou 90%	(Douinat, 2012)
0.02 - 0.15 g/l	0.15	65%	(Bagane <i>et al.</i> 2013)
0.1 - 1g/l	1	225 mg /g ou	(Guenfoud, 2017)

❖ Dose d'équilibre

Dans le processus d'adsorption, nous préparons des récoltes de colorants de différentes concentrations et fixons les autres facteurs afin d'ajouter des quantités égales de charbon actif aux solutions et de les laisser pendant la même période de temps, de les filtrer, d'extraire la dose adsorbée qui est la différence entre la dose initiale et la dose restante, et nous comparons entre les taux d'adsorption pour toutes les solutions et la solution qui a obtenu le plus haut degré d'adsorption et la concentration initiale de cette solution est la dose d'adsorption à l'équilibre. Le tableau III.5 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat et que l'adsorption est maximale pour :

- ❖ Une dose de l'adsorbant de 40 mg.g⁻¹ pour les grignons d'olives.
- ❖ Une dose de l'adsorbant de 5 mg.g⁻¹ pour le Noyaux de jujube.

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

- ❖ Une dose de l'adsorbant de 1 mg.g^{-1} pour la tige de Datte et Argile.
- ❖ Une dose de l'adsorbant de 4 mg.g^{-1} pour le Noyaux de jujube.
- ❖ Une dose de l'adsorbant de 0.7 mg.g^{-1} pour le Déchet agro-alimentaire.
- ❖ Une dose de l'adsorbant de 0.15 mg.g^{-1} pour la Bentonite.

III.3.5 Effet de de la température

L'influence de la température sur le procédé d'adsorption du colorant est étudiée en maintenant la température à la valeur désirée à l'aide d'un bain-marie.

Tableau III.6: Effet de Température sur l'adsorption du rouge Congo par charbon actif.

Effet du Température	Température de l'équilibre	Qe (mg/g) ou R (%)	Références
10°C – 50°C	15°C	98%	(Nait, 2014)
25°C – 40°C	27°C	97%	(Douinat, 2012)

Les résultats obtenus dans le tableau III.6 montrent qu'il y a une légère diminution du taux d'élimination du rouge Congo en cours de l'accroissement de la température pour tous les biosorbants.

III.4) Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbant et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption, L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Dans cette étude les résultats expérimentaux ont été analysés selon différents modèles : Langmuir, Freundlich, Temkin. Les différentes isothermes d'adsorption des ions de RC sur les biosorbants.

Tableau III.7 : les différents modèles des isothermes d'adsorption

Isothermes étudiées	Meilleur isotherme	Q_{\max} (mg/g)	Références
Langmuir et Freundlich	Langmuir	15.06	(Aliouane <i>et al.</i> 2017)
Langmuir et Freundlich	Freundlich	4.26	(Nait, 2014)
Langmuir et Freundlich	Langmuir	56.79	(Mameri, 2017)
Langmuir et Freundlich	Langmuir	43.29	(Douinat, 2012)
Langmuir et Freundlich	Langmuir	3.846	(Guenfoud, 2017)

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau III.6, on observe que le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption du RC et c'est le meilleur pour la plupart étude par rapport t aux autres isothermes (Benjaballah et al. 2016) ;(Aliouane et al. 2017) ; (Nait Nesrime. 2014) ; (Mameri Imane., 2017) ; (Douinat Oukacha. 2012) ; (Bagane et al. 2013) ; (Guenfoud Nadjat. 2017).

Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption mono moléculaire du RC sur nos.

III.5) Modélisation des cinétiques d'adsorption

Deux modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales pour déduire les informations essentielles pour l'utilisation de ces adsorbants dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté les modèles de pseudo premier ordre (PPO), et de pseudo-second-ordre (PSO).

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Tableau III.8 : les différents modèles utilisés pour l'adsorption du rouge Congo sur le charbon actif

Etude cinétique		Références
Les modèles étudiés	Bon modèle	
Modèle de pseudo première ordre Modèle de pseudo- second ordre	Modèle de pseudo- second ordre	Aliouane <i>et al.</i> 2017)
Modèle de pseudo première ordre Modèle de pseudo- second ordre	Modèle de pseudo- second ordre	(Nait, 2014)
Modèle de pseudo première ordre Modèle de pseudo- second ordre	Modèle de pseudo- second ordre	(Douinat, 2012)
Modèle de pseudo première ordre Modèle de pseudo- second ordre	Modèle de pseudo- second ordre	(Bagane <i>et al.</i> 2013)
Modèle de pseudo première ordre Modèle de pseudo- second ordre	Modèle de pseudo- second ordre	Guenfoud, 2017)

En appliquant le modèle pseudo- première ordre et modèle de pseudo- second ordre pour l'adsorption du Rouge Congo sur les cinq adsorbants, on trouve le modèle de pseudo- second ordre bon modèle, l'adsorption du Rouge Congo n'est pas une réaction du pseudo premier ordre. Par contre les coefficients de corrélation du pseudo deuxième ordre sont élevés allant de 0,99 à 1 pour les cinq adsorbants et les quantités adsorbées sont égales presque trouvées à l'équilibre. On peut conclure que ces systèmes suivent le modèle du pseudo deuxième ordre.

III.6) Etude thermodynamique

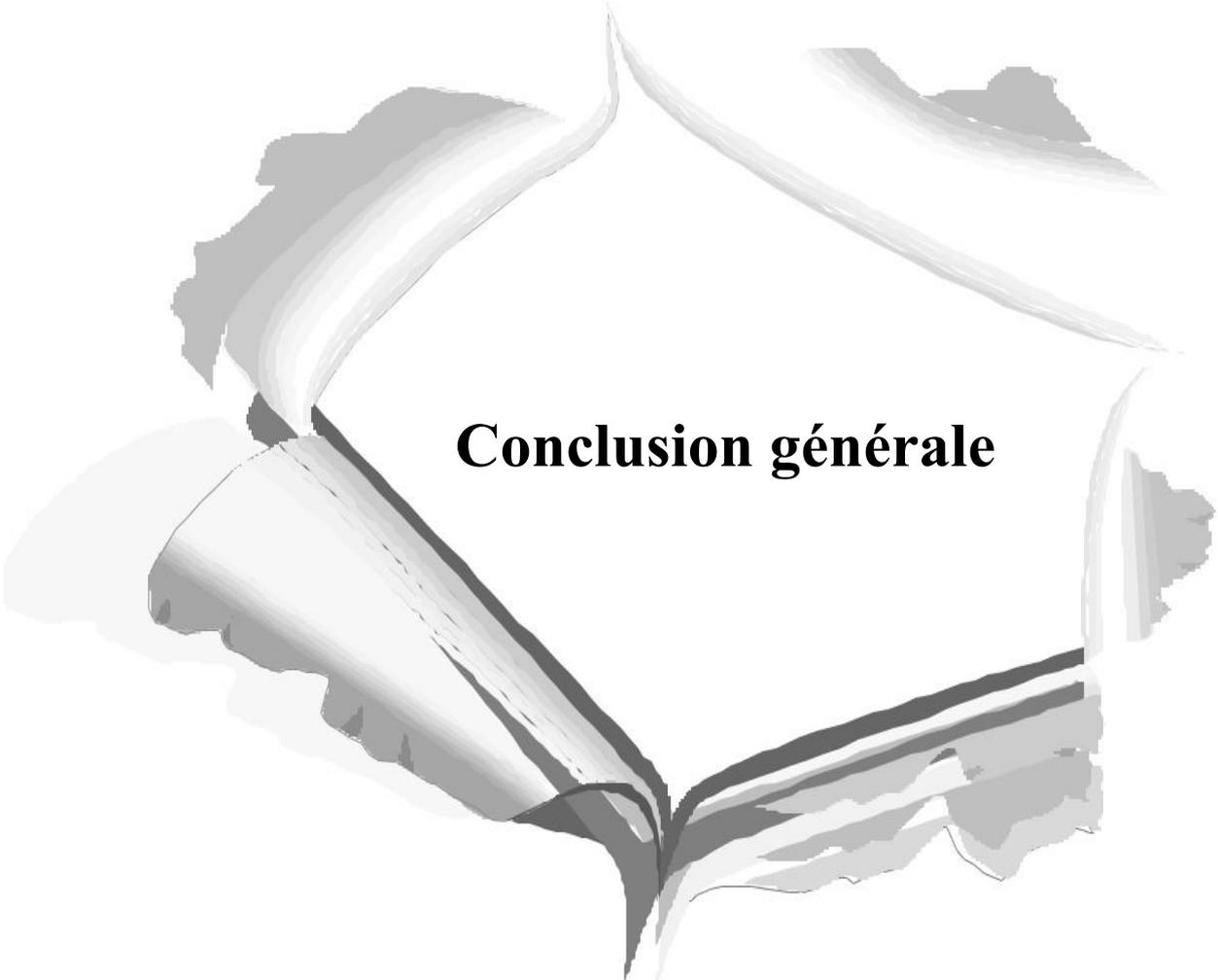
L'étude thermodynamique est représentée par le tracé $\ln(K_{ad})$ en fonction de $(1/T)$. Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Chapitre III Synthèse bibliographique sur l'adsorption du rouge Congo

Tableau III.9 : Paramètres thermodynamiques relatif à l'adsorption du RC sur les biosorbants.

ΔG° (KJ .mol ⁻¹)	ΔH° (KJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol.K ⁻¹)	Références
-10 ,49≤ -10,616≤ -11 ,44	21,983	0,107	(Douinat, 2012)
-11,02 ≤ -11,94≤ - 12	23,042	105,051	(Guenfoud, 2017)

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). L'enthalpie et l'entropie ont des valeurs positives pour les adsorbants, sa nous informe que l'adsorption est endothermique pour le charbon actif de déchet agro-alimentaire et exothermique pour les autres charbons. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec le colorant sont de nature physique pour tous les adsorbants et donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{KJ/mol}$).

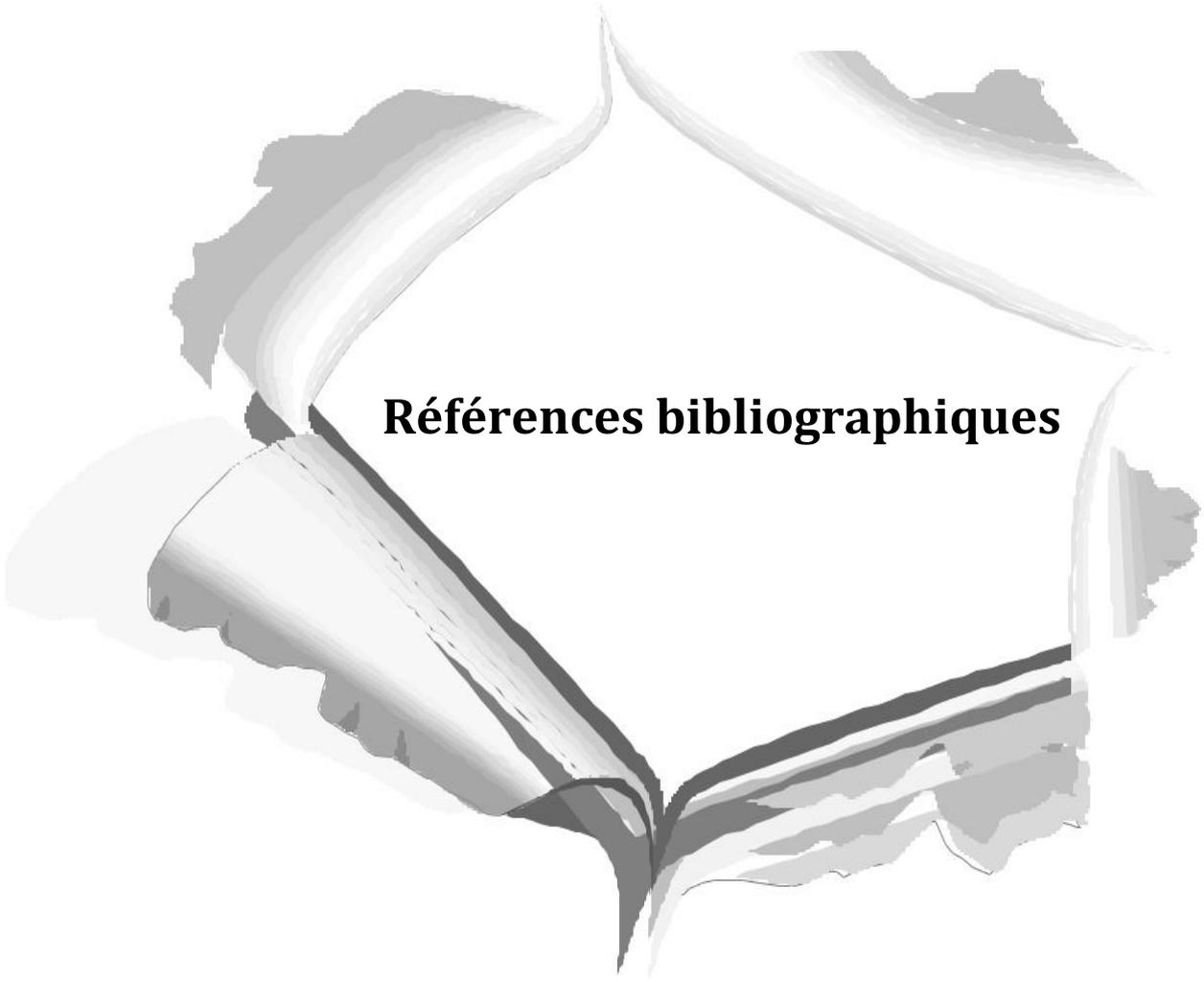


Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons effectué une comparaison de sept travaux de recherches qui ont étudié l'adsorption du colorant rouge Congo par charbon actif. Nous avons trouvé que les valeurs optimales des différents paramètres influençant sur l'adsorption sont 1g/L pour l'effet de la dose du charbon actif, 2 pour le pH de la solution, 180 min pour le temps de contact et 15 °C pour la température.

D'après les résultats de la modélisation des isothermes, nous avons trouvé que la majorité des études sélectionnées ont montré que le modèle de Langmuir décrit mieux les présents le phénomène d'adsorption. Dans l'étude cinétique, Le modèle de pseudo-second-ordre décrit mieux l'adsorption de RC sur le charbon actif. Enfin, l'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de rouge Congo (RC) se fait d'une manière spontanée quel que soit la température et que le processus est exothermique ou bien endothermique selon la nature du charbon actif.



Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- A -

ALIOUCHE S., (2017). Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aquatique. Mémoire de Magister Chimie analytique, Université Mentouri, Constantine, p, 110.

AMROUCH S., al (2013). Adsorption des colorants textiles sur le minerai du phosphate noir de Kef Es Sennoun. Mémoire de fin de cycle, Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

ARAR S., (2016). Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. Thèse doctorat, université Larbi Ben M'hidi Algérie.

AZMIIE M., (2011). Equilibrium kinetics and thermodynamic of remazol brilliant orange 3R dye adsorption coffee-husk-based activated red carbon chemical engineering journal (170,154-161).

- B -

Barka N., (2008). L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse doctorat, Faculté sciences, Algérie.

BAUER., (2001) Photochimie photobiologie. A: chim. 140 87-92.

BELALAROUSSI A., (2014). Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles. Mémoire magister

BENAMROUI F., (2014). Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire magister, Université Ferhate Abbas Satif, Algérie.

BERTRAND S., (2011). Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental Thèse doctorat.

BOEGLIN C., (1997). Analyses des eaux résiduaires, mesure de la pollution, Techniques de l'ingénieur p9, 1-25.

Références Bibliographiques

BOLTON R et al ., (1994). Aquatic and surface photochemistry; end Lewis Publisher, 467-490.

BOUGDAH N., (2007). Etude de l'adsorption de micropolluants organique sur la bentonite. Mémoire magister, Université 20 Août 55, Skikda.

BOUGHAITA I ., (2017). Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants. Mémoire magister, Université A. MIRA – Bejaïa P, 98.

BOULAL A et al ., (2014). Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation ,Livre, P3.

BOULKRAH H ., (2008). L'étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, p, 50.

- C -

CARDOT S ., (1999). Génis de l'environnement, Les traitements de l'eau problèmes résolus.

Edition Ellipses. Livre, p, 23.

CAPON M ., (1999) .Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes ,Mémoire magister, Culturel technique.

- D -

DORE M ., (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. Thèse doctorat, Edition Paris.

- E -

EMNA E. (2011). Réactivité de surfaces d'argiles naturelles : étude d'adsorption de colorants anioniques, Thèse doctorat. P, 54.

Références Bibliographiques

ENCYCLOPEDIE UNIVERSALIS., (2003), Les colorants.

- G -

GRIFFITHS J., (1984). Developments in the light absorption properties of dyes—colored and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, p1-30.

- H -

HUNGER K.,(2003).Industrial dyes: chemical, properties, applications, Edition :Wiley, Book, p,43.

- J -

JOSEPH O ., (2009). Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Ecole doctorale chimie de Lyon .Livre p, 85.

- K -

KHAMMI S et al ., (2015) Elimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur un déchet naturel (Tiges des dattes), Mémoire magister ,Université Larbi Ben M'hidi Oum el Bouaghi. **KORNBRUST D.**, (1985). Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 101-1

- L -

LAMRI N., (2010) Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de Magister, p 63.

Lva L et al., (2006) .Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies. Water Research, 40 (2006) 735-743.

- M -

Michel G et al ., (2010). Pollutions chimiques accidentelles du transport maritime, édition quae, p ,22.

Références Bibliographiques

MONCADA S., (1991). La pollution des eaux, Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Revy. 43 (1991) 109–142.

- N -

NESTMANN R., (1979).the use of the nitrogen mustards in the palliative, G.R. Douglas, T.I. Macula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res39 (1979) 4412-4417.

- O -

OUBAGHA N., (2011). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, Mémoire magister.

- P -

PAGGA U., (1986). The degradation of dyestuffs, Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

- S -

SBAH ELBARIJI A ., (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. C. R. Chimie 9 (006) 1314–1321.

SIMONT G., (1982) .Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Edition industrie textile, Chapitre 11.

SMIMOV V., (1988). Géologie des minéraux utiles : Edition Mir Moscow Russie.

STOECKLI F., (1990). Carbon, 28, pp. 1-6.

STOLTE M., (2001). Vieth, ActaEndosc, 125–130.

- T -

TEMWIKI .Com / FR (2013): Adsorption isothermes.

- Y -

Références Bibliographiques

YAHIAOUI N ., (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et carbon actif, Mémoire magister, Université Mouloud Tizi ousou. p, 23.

- Z -

ZWLOTZKI GUIVARCH E., (2004) Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne la vallée, p ,45 .

RESUME

Les déchets liquides des usines et autres industries chargées en colorants sont toujours les principales et importantes sources de pollution de l'eau, y compris colorant ionique à l'azote. Le but de notre travail est de faire une synthèse sur quelques travaux de recherches antérieures ayant effectués l'étude d'élimination du rouge Congo par adsorption à l'aide de résidus végétaux et leur transformation en charbon actif sous certaines conditions. Les résultats analytiques et statistiques de la comparaison entre les différentes études ont montré que le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption du RC et le modèle de pseudo-second ordre bon modèle.

Mots clés : Colorant Azoïque, Rouge Congo, Charbon actif, Adsorption, pollution.

ABSTRACT

Liquid wastes from factories and other industries loaded with dyes are still the main and important sources of water pollution, including a dye ionic nitrogen. The elimination of Congo red by adsorption using plant residues and their transformation into activated carbon under certain conditions. The analytical and statistical results of the different studies showed that **Langmir the Congo** red adsorption isotherms and the pseudo second order model good model.

Keywords: Azoic dye, Congo red, Charcoal, adsorption, pollution.