

Mémoire de Master

Présenté par :

- M^{lle} Chibane Amina
- M^{lle} Ait mekourta Kahina

En vue de l'obtention du diplôme de Master en chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Thème :

Mise en œuvre d'un matériau adsorbant
d'un sous-produit d'une raffinerie de sucre

Soutenu le : 04/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme AZZOUZ Nouara	Biologie	Presidente
Mme AIT-BERAHAME Lila	Chimie	Examinatrice
Mr BOUKARROUI Abd El Hamid	Chimie	Encadreur

DEDICACE

*Avant tout, je remercie 'Dieu'
de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser
ce modeste travail ; que je dédie :*

A ceux que j'aime :

A Ma tendre Mère ;

*Tu représentes pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui
n'a pas cessé de m'encourager.*

*Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon
chemin dans leur vie et leurs études.*

A Mon très cher Père ;

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le
respect que j'ai toujours pour vous.*

*Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon
bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon
éducation et ma formation le long de ces années.*

A mon très cher fiancé Zouhir

*Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel m'ont permis de réussir mes études.
Ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et
fidèle.*

A mes chers frères : Hakim et Yassine ;

A mes Sœurs ;

A mes très chères amies ;

ET A ma binôme Kahina

A toute ma promotion sans exception ;

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.

AMINA

DEDICACE

Avant tout, je remercie 'Dieu'

de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser

ce modeste travail ; que je dédie :

A ceux que j'aime :

A Ma tendre Mère ET A Mon très cher Père ;

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A mon très cher fiancé YUCEF

A mes chers frères : SAID, NASSIM ET NABIL ;

A mes Sœurs ;KARIMA , SALIMA , LILA , cylvia et leurs enfants ;didi ,rayan ,anis,céline,douhab,ilina

A mes très chères amies ;

Et A ma binôme Amina et sa sœur Nouara

A toute ma promotion sans exception ;

A tous ceux qui ont contribué de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire

Kahina

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail modeste.

*Je tiens d'abord à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mon Encadreur Mr **BOUKAROUI. A/ El Hamid** de m'avoir donné la possibilité de travailler sur un sujet de d'actualité. Je le remercie pour ses conseils et son soutien permanent tout au long de ce stage.*

*Nous tenons à exprimer notre gratitude, notre profond respect et nos remerciements aux membres de jury : **Mme AZZOUZ. N** qui nous a fait l'honneur par sa présence en qualité de président du jury et **Mme AIT BRAHAMME. Lila** qui est accepté de faire partie de ce jury et d'examiner ce travail et consacré de leur temps pour son évaluation.*

Notre gratitude s'adresse à tout le personnel de laboratoire de chimie pour leur aide et leurs encouragements.

J'aimerais réserver les derniers mots de remerciement à toute ma famille, mes parents, mes frère, mes sœurs pour leur soutien permanent.

Je remercie, enfin, tous ceux qui ont contribué de près et de loin à la réussite de ce travail.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Processus de fabrication de sucre	10
Figure I.2 : Représentation schématique des différents types de pores.....	12
Figure I.3 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif.....	12
Figure I.4 : Représentation schématique des différents types de pores.....	13
Figure I.5 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.....	14
Figure I.6 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	17
Figure I.7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	18
Figure III.1 : Spectre d'adsorption en UV-visible	24
Figure III.2.a : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par la CA-350 en fonction du temps de contact (m=0,2g ; w= 300tr/min)	26
Figure III.2.b : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par le CA- 500 en fonction du temps de contacte (m = 0,2 g ; w = 350 tr/min).....	26
Figure III.3.a : effet du pH sur l'adsorption du colorant dispersé par le CA350 (m=0.2g, C=100mg/l et vit= 350 tr/min).....	27
Figure. III.3.b : effet du pH sur l'adsorption du colorant dispersé par le CA-500. (m=0.2g, C=100 mg/l et vit = 350 tr/min).....	28
Figure .III.4.a : effet de la masse de CA- 350 sur l'adsorption du colorant dispersé	

LISTE DES FIGURES

(C=100 mg/l, vit= 350 tr/min).....	29
Figure III.4.b : Effet de la masse de CA -500 sur l'adsorption du colorant dispersé (C=100mg/l et vit= 350tr/min).....	29
Figure.III.5.a : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la CA- 350	31
Figure .III. 5. b : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la CA- 500	31
Figure .III. 6. a : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la CA- 500.....	33
Figure .III.6.b : représentation graphique selon de modèle du second ordre pour les CA- 500.....	33
Figure.III.7.a : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les Différentes concentrations pour le CA-350.....	35
Figure.III.7.b : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations pour le CA-500.....	35

Liste des tableaux

Tableau I.1 : la composition chimique de canne de sucre [12]

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du charbon activé [9]

Tableau I-3 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [24].

Tableau III.1 : Constantes de vitesse k_2 et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) du colorant sur le CA-350 et CA-500.

Liste des Abréviation

CA-350 : Charbon actif à T=350 °C

CA-500 : Charbon actif à T =500 °C

Sommaire

Sommaire

Introduction générale..... **Erreur ! Signet non défini.**

Synthèse bibliographique

I.1. définition de l'adsorption	3
I.1.2 Types d'adsorption.....	3
I.1.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....	3
I.1.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption).....	4
I.1.2.3. Facteur influents sur l'équilibre d'adsorption :.....	5
I.1.3. Isotherme d'adsorption	6
I.1.4.La définition de la mélasse	8
I.1.4.1. La composition chimique de la mélasse de la canne de sucre.....	8
I.1.4.2. Processus de fabrication de la mélasse de betterave et de canne.....	9
I.1.5. Les corps dits adsorbant.....	10
I.1.5.2.Les grands types d'adsorbant <<physique>>	11
I.1.5.3. Les charbons actifs	11
I.1.5.4. Structure interne du charbon actif	12
I.1.5.5. Les propriété de charbon actif :	13
I.1.6.Les procédures de fabrication de charbon actif.....	15
I.1.6.2. L'activation :.....	15
I.1.7. Le charbon actif comme adsorbant.....	17
I.1.8.Desription de mecanisme d'adsorption	18
I.1.8.1.Principales applications.....	19
I.1.9.1Les colorants synthétiques	20
I.1.9.2. Généralités.....	20
I.1.9.3.Classification des colorants.....	21

Sommaire

Matériel et méthode

II.MATERIELES ET METHODES.....	22
II.1.Matériels et Réactifs	22
II.1.1 Matériels utilisés	22
II.1.2 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-visible	22

Résultat et discution

III.1. Introduction	24
III.2. Caractéristique de colorant dispersé.....	24
III.2.1. Spectres d'absorption en UV-visible	24
III.2.2. Préparation de solution de colorant dispersé.....	24
III.3. Courbes de calibration	25
III.4. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du colorant.....	25
III.4.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de colorant disperse en fonction de la concentration initiale	25
III.4.2 .Influence du PH.....	27
III.4.3. Influence de la masse.....	28
III.5.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Laguerre).....	Erreur ! Signet non défini.0
III.5.2. modèle cinétique du second ordre	32
III.5.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire.....	34

Conclusion

V. Conclusion générale	37
------------------------------	----

Introduction générale

Avec la croissance de l'humanité, de la science et de la technologie, notre monde atteint de nouveaux horizons, mais le coût que nous payerons dans le futur proche va sûrement être trop haut. Parmi les conséquences de cette croissance rapide sont le désordre environnemental avec un grand problème de pollution. Sans compter d'autres besoins, la demande de l'eau a augmenté énormément avec la consommation de l'agricole, de l'industrie et des secteurs domestiques qui consomment 70,22 à 80% de l'eau douce disponible, respectivement et de ceci a eu comme conséquence la génération de grandes quantités d'eau usagées contenant un certain nombre de polluants [1]. L'un des importants polluants, Une fois, ces colorants dissous dans l'eau, ils seront parfois difficile à traiter, car les colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe, qui les rend plus stables et difficile à être biodégradés [2,3]. Ensuite, ils peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et des nuisances pour notre environnement, pour ce faire, il est nécessaire de limiter le plus possible ces polluants en mettant en place un moyen de traitement adaptée, comme une unité de décoloration.

Divers processus de traitement tels que la séparation physique, l'oxydation chimique et la dégradation biologique ont été largement étudiés pour tenter d'enlever les colorants des eaux usagées. Parmi les nombreuses techniques du déplacement de colorant, une attention considérable a été confiée aux technologies d'adsorption autant qu'une méthode efficace et souple pour la décoloration des effluents d'eau usagée [4].

L'objectif de notre étude et de préparer des charbons actifs à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile.

Ce travail est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire présente une étude bibliographique sur les colorants, le processus d'adsorption et le charbon actif, et leurs applications dans le domaine de l'adsorption des colorants, et leur mécanisme.

Dans le deuxième chapitre, on a présenté les matériels et méthodes de caractérisation.

Dans le troisième chapitre on a présenté les résultats obtenus. Nous avons étudié l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la masse de l'adsorbant, le

Introduction générale

temps de contact, ainsi que la cinétique. Leurs discussions par rapport à ceux de la littérature, traitant le même domaine de recherche.

Enfin, nous achevons cette étude par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et les perspectives.

Introduction

L'adsorption est un phénomène physique et chimique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules de liaisons de Van Der Waal (liaisons de type électrostatique de faible intensité, avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol)

On parle aussi d'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique, qui met en jeu des forces de plus grande intensité (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique), ce qui rend en général le processus irréversible.

I.1. Définition de l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881, pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, un 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'adsorbat [1]. Il résulte de l'existence, des forces à la surface du solide, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

I.1.2 Types d'adsorptions

I.1.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu dans une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, elle produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [5]. La chaleur d'adsorption est relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [6].

Les propriétés suivantes nous permettent l'identification de l'adsorption chimique :

- Le changement dans l'état électronique peut être discernable par les moyens physiques appropriés (la spectroscopie UV, la spectroscopie infrarouge ou de micro-onde, la conductivité électrique, la susceptibilité magnétique).
- La nature chimique de l'adsorbat peut être changée par une réaction chimique de telle manière, que lors de la désorption, les espèces originales ne puissent pas être récupérées, dans ce sens l'adsorption chimique peut ne pas être réversible.
- L'adsorption chimique, comme les réactions chimiques en général, peut être exothermique ou endothermique et l'importance des changements d'énergie est variable.
- Dans ce type d'adsorption, l'énergie d'activation est grande (adsorption activée) et l'équilibre peut être réalisé lentement et quelque fois pas de tout par exemple. Dans l'adsorption sous pression constante des gaz par des solides, la vitesse observée de l'adsorption est accélérée avec l'élévation de la température.
- La désorption, de grandes énergies d'activation, ne peut être possible que dans des conditions extrêmes de température ou de vide élevé, ou par un certain traitement chimique approprié de la surface.
- Etant donné que les molécules adsorbées sont liées sur la surface par des liaisons de valence, elles occupent habituellement certains emplacements spécifiques sur la surface pour former ainsi une monocouche.

Après une chimisorption, les adsorbants sont soit éliminés, soit régénérés par action d'un traitement chimique qui rend à l'adsorbant ses propriétés initiales. Par exemple, un adsorbant contenant du cuivre métallique, peut être employé pour éliminer des traces de dioxygène qu'il captera en forme de l'oxyde CuO, lui-même régénéré par action du dihydrogène dilué dans le diazote avec formation d'eau.

I.1.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20

kcal/mol [13]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de type dipôles, liaison hydrogène ou de liaison de Van der Waal (La liaison physique est plus faible) [7]. La physisorption est rapide et réversible.

- Le phénomène est général et se produit dans n'importe quel système solide/fluide, bien que certaines interactions moléculaires spécifiques puissent se produire, résultant des propriétés géométrique ou électroniques particulières de l'adsorbant et/ou de l'adsorbat.
- La perturbation des états électroniques de l'adsorbat et de l'adsorbant est minimale.
- Les espèces adsorbées sont chimiquement identiques à celles dans la phase liquide, de sorte que la nature chimique du fluide ne soit pas changée par l'adsorption et la désorption. L'énergie de l'interaction entre les molécules de l'adsorbat et de l'adsorbant est faible, mais est habituellement plus élevée que l'énergie de la condensation de l'adsorbat.
- L'étape élémentaire dans l'adsorption physique d'une phase gazeuse n'implique pas une énergie d'activation.
- Dans l'adsorption physique, l'équilibre est établi entre l'adsorbant et la phase liquide.

Loin des hautes pressions, la vitesse de l'adsorption physique augmente avec l'augmentation de la température. Dans le cas des systèmes à hystérésis, l'équilibre peut être métastable.

- Sous des états appropriés de pression et de température, les molécules de la phase gazeuse peuvent être adsorbées au-dessus de celles qui se trouvent en contact direct avec la surface (adsorption multicouche).

I.1.2.3. Facteurs influents sur l'équilibre d'adsorption

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbat dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont les suivantes :

Surface spécifique [8] : L'adsorption est proportionnelle à la surface (la quantité adsorbée augmente avec la surface du solide).

Nature de l'adsorbant [8] : Tous les solides étant un adsorbat potentiel, il est difficile de doser des polluants à l'état de traces à cause de l'adsorption dont ils sont l'objet de flacon qui les contient [11]

Nature de L'adsorbat [8] : Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné, reste le même à partir de ses solutions dans des différents solvants.

PH [10] : L'adsorption est maximal au point isoélectrique car les liaisons y sont minimales .et donc une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

Polarité [9] : Une solution polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. Peut-être exemple L'alumine est un adsorbant polaire mais par contre le graphite et non polaire et comme ce dernier elle a la même structure que le charbon actif et y donc non polaire

Température [10] : Le protocole expérimental montre que l'adsorption physique est exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. Donc la meilleure adsorption est obtenue pour une température optimale.

Temps d'adsorption [10] : Lorsqu'une molécule de solvant que ce soit, un gaz ou un liquide, approche la surface d'un solide sans la présence d'une force d'attraction entre la molécule et le solide, et le temps d'arrêt de cette molécule à la surface du solide est de l'ordre du temps de vibration de cette molécule (environ 10^{-13} sec) et cette molécule garde son énergie original. Lorsqu'une d'attraction est présente, le temps d'arrêt de la molécule de solvant sur la surface est en fonction de l'équation de frenkel [3]

$$t = t_0 \exp(Q/RT)$$

Avec :

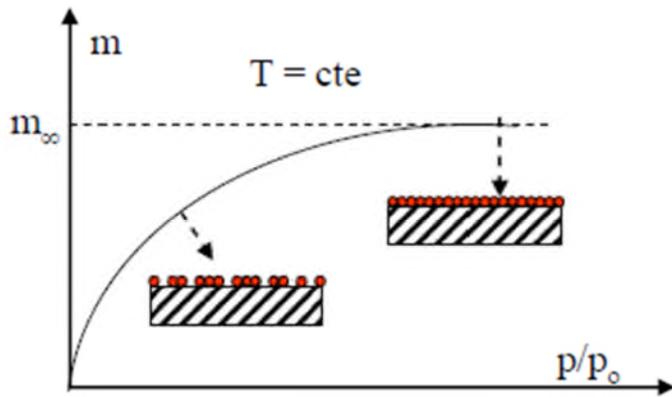
t_0 : est de l'ordre 10^{-12} à 10^{-13} sec et Q : est l'énergie de l'adsorption.

I.1.3. Isotherme d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante

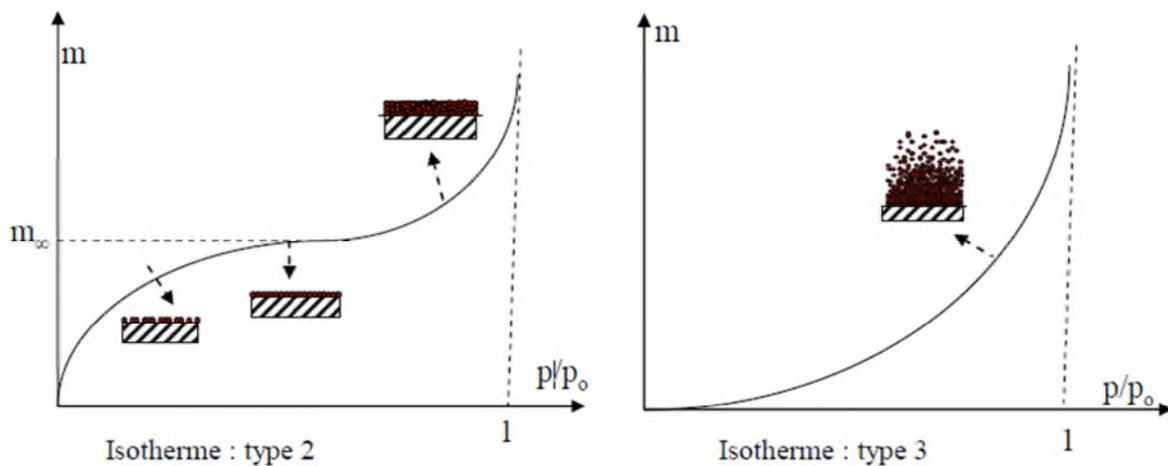
- **Type 1 :** C'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe $m = f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique [11]

Avec : P représente la pression partielle, P_0 : la tension de vapeur du soluté et P/P_0 : l'activité ou saturation relative de soluté.



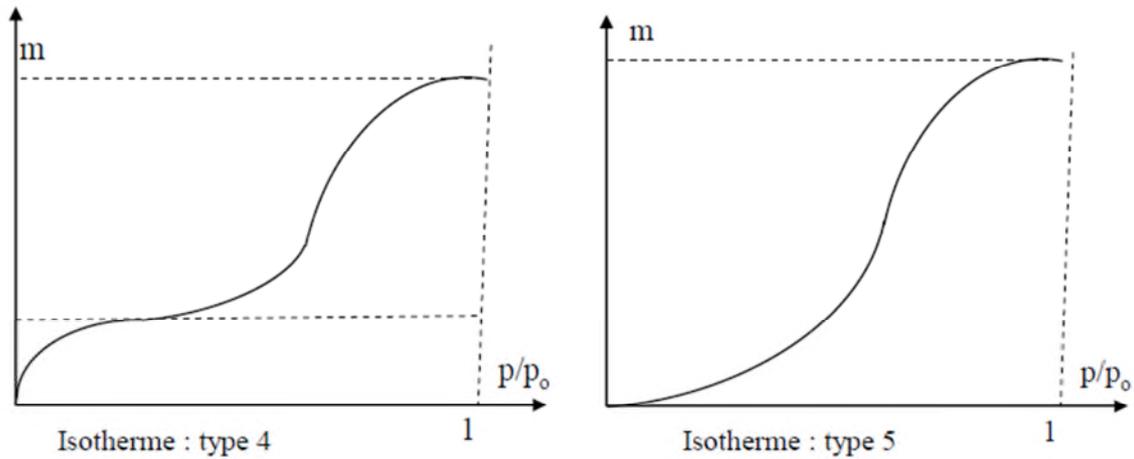
– **Type 2** : C'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m = f(P/P_0)$ admet une asymptote pour $P/P_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond à une adsorption monomoléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfinie [11].

- **Type 3** : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_0 tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.



- **Type 4** : Les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2, mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $P/P_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités [11].

- **Type 5** : Les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/P_0 . Pour des valeurs plus élevés de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie [11].



I.1.4. La définition de la mélasse

La mélasse de canne à sucre : est un coproduit constitué par le résidu sirupeux recueilli lors de la fabrication ou du raffinage du sucre provenant des cannes à sucre *saccharum officinarum* [12].

I.1.4.1. La composition chimique de la mélasse de la canne de sucre

La composition chimique de la mélasse de la canne de sucre est illustrée dans le tableau I.1 suivant :

Composition chimique	Mélasse de la canne à sucre
Matière séché (%MS)	73
Matières azotées totales (%MS)	6
Sucres totaux (%MS)	64
Calcium (g/kg MS)	7.4
Phosphore (g/kg MS)	0.7
Potassium (g/kg MS)	40
Matière minérales (%MS)	14

Tableau I : Composition chimique de la mélasse de cane de sucre [12]

I.1.4.2. Processus de fabrication de la mélasse de betterave et de canne

La mélasse est un coproduit de la fabrication de sucre à partir de la betterave et de la canne en sucrerie ou des sucres roux en raffinerie.

Le procédé de fabrication de la mélasse de betterave et de canne est composé de plusieurs étapes :

- 1)- La préparation : réception et stockage, lavage et découpage des betteraves en fines lanières appelée cossettes, découpe des cannes (par un ou plusieurs coupes cannes).
- 2)- L'extraction du sucre par diffusion dans l'eau chaude (70°C) en betteraves, par pressage dans une série de moulins en cannes, on recueille ainsi un jus sucré contenant environ 13% de sucre et 2 à 3% d'impuretés et d'autre part, de la pulpe de betterave (50Kg de MS par tonne mise en œuvre) ou de la bagasse (250Kg à 45- 50% d'humidité) sous- produit ligneux alimentant en combustible la chaudière de la sucrerie.
- 3)- L'épuration qui consiste à éliminer les impuretés par chaulage ; les procédés différent sensiblement entre la sucrerie de canne et la sucrerie de betterave mais on obtient dans les deux cas, après infiltration, un jus clair et un résidu (bous ou écumes) utilisé comme engrais.
- 4)- L'évaporation , par concentration de jus en multiples effets , puis la cristallisation dans des appareils discontinus ou continus dans lesquels le sirop se transforme en masse cuite lorsqu'il a atteint sa saturation , les essoreuses centrifuges séparent les cristaux de l'eau mère ; après en générale trois opérations de cristallisation successives , l'eau mère restante qui renferme encore du sucre non cristallisable constitue la mélasse.
- 5)- Enfin le sucre est séché, stocké et conditionné [12].

La représentation schématique de processus de fabrication de sucre est présentée sur la figure suivante.

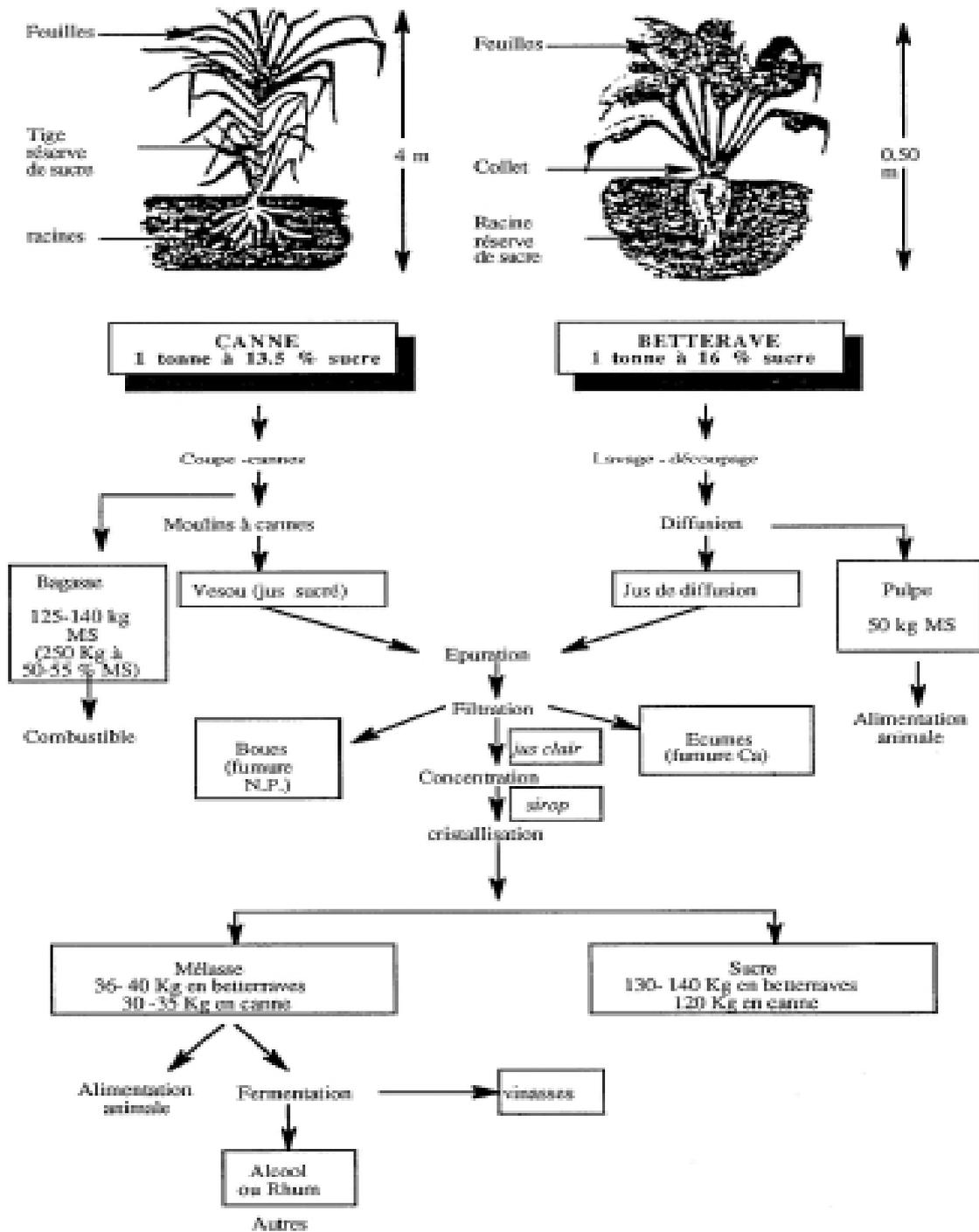


Figure. I.1. Processus de fabrication de sucre [12].

I.1.5. Les corps dits adsorbant

Pour que toute surface solide soit constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites, elle a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et

molécules passant à proximité. Les chimistes travaillant sur des réactifs de très haute pureté savent bien la difficulté qu'ils trouvent pour éliminer les impuretés adsorbées sur la surface interne de leur montage. La quantité adsorbée est à peu près proportionnelle à la surface développée en contact avec le milieu fluide (gaz ou liquide).

Une classe particulière de ces solides concerne les adsorbants dits microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliés qui peut atteindre 300 m². g⁻¹ à 3000 m².g⁻¹. A l'échelle du nanomètre, ces adsorbants peuvent être décrits comme un mélange de phase solide et de vide, ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre, réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celle-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage parce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surface, en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présents. Par conséquent, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible.

Certains adsorbants ont la surface des pores fonctionnalisée par des groupements hydroxyle permettant la formation de liaison hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

I.1.5.1. Différents types d'adsorbants physiques

On distingue cinq types d'adsorbants physiques : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [13]. La fabrication d'alumines activées est environ de 150 000 tonne/an, celle de charbons actifs est de 400 000 t.an⁻¹, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t .an⁻¹ de gel de silice.

I.1.5.2. Les charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées, pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits «chimiques», car sont activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants tels que l'acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Contrairement aux cristaux, leur structure n'est pas donc régulière. Cette structure se traduit par une répartition continue des

tailles de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur [13].

I.1.5.3. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure I.2**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (**Figure I.3**).

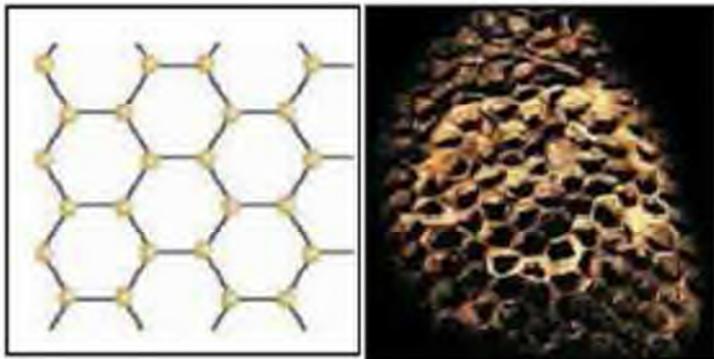


Figure I.2. Représentation schématique des différents types de pores [14].



Figure I.3. Représentation schématique des microstructures du charbon actif [14].

I.1.5.4. Les propriétés de charbon actif

Un certain nombre de paramètres permettent de caractériser un charbon actif tel que :

a- La taille et le volume des pores (figure I.4)

Selon la classification IUPAC, les tailles de pores sont réparties en 3 groupes :

- 1.- Les micropores de diamètre inférieure à 2nm.
- 2- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- 3- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Le diamètre des pores varie en fonction du matériau de base et de la durée du processus d'activation. Le volume poreux et la distribution des tailles des pores sont mesurés par adsorption d'azote à 77°K et par porosimètre au mercure (pour les macropores). Le volume poreux total des charbons actifs varie de 0.5 à 1 cm³.g⁻¹ (50 à 70% en volume).

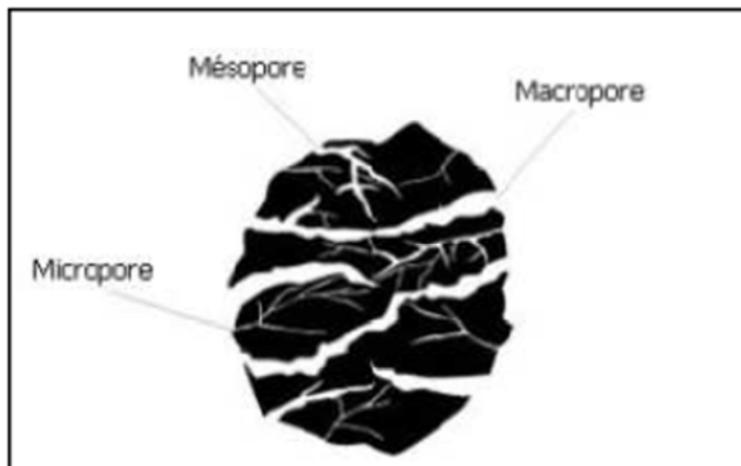


Figure I. 4. Représentation schématique des différents types de pores

b- La densité

La masse volumique des charbons diminue avec l'augmentation de la porosité. Elle varie de 0.6 à 1 g.cm³. les charbons les moins denses sont à base de bois.

c- La surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en m².g⁻¹) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules de l'adsorbant est

considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [13].

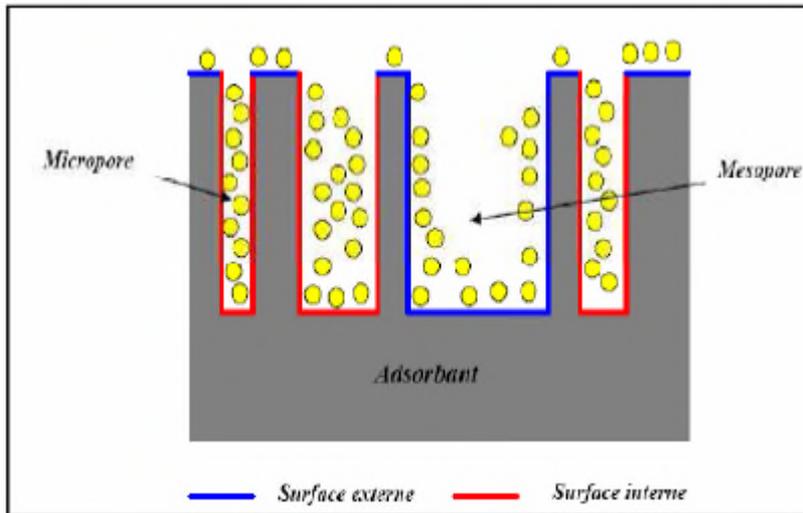


Figure I.5. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

La surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores.

La surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des micropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Du point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène s'explique par la présence de deux parois opposées proches, créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore [13].

d- La granulométrie

Elle permet de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. La taille des grains conditionne la vitesse d'adsorption (plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide) et la perte de charge à travers le lit. Pour les applications en phase gazeuse, le charbon actif est disponible sous forme de grains (de 2 à 3mm de diamètre).

e- L'indice d'iode

C'est le paramètre fondamental caractérisant la performance du charbon actif : c'est une mesure du contenu des micropores d'un diamètre de (0 - 20Å)

f- Le pourcentage de cendres

Il réduit l'activité totale du charbon actif ainsi que l'efficacité de sa réactivation.

I.1.6. Les procédures de fabrication de charbon actif

Le charbon actif est un matériau obtenu par traitement (physique ou chimique) de matières premières ou recyclée, telles que le bois, les pneus usagés ou les coquilles de noix de coco ou bien de la canne de sucre en fonction de l'origine et du mode de fabrication, le procédé produit un solide poreux d'une grande surface, trois grammes de charbon actif à la même superficie qu'un terrain de foot.

Le charbon actif est une substance ingénieuse et adaptable qui peut être utilisée comme une matière filtrante efficace grâce à son grand pouvoir d'adsorption de molécules organiques tels que les pesticides, le charbon actif est utilisé dans la purification de l'air et de l'eau, comme dans les ventilateurs de dispositifs d'évacuation. Le charbon actif est également utilisé dans le traitement d'eau potable en adsorbant la substance comme le chlore qui influence l'odeur et le goût de l'eau. Aux côtés de l'échangeur ionique, joue un rôle primordial dans les cartouches filtrantes.

I.1.6.1. La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) [15]. Lors de la carbonisation, la teneur en carbone du précurseur croît, l'oxygène et l'hydrogène étant éliminés sous l'effet de la chaleur. La carbonisation entraîne également une évolution de la structure du précurseur vers l'état cristallin du graphite, selon les conditions de traitement du matériau, plus la structure de celui-ci se rapproche de celle du graphite, plus elle est dite ordonnée. Les atomes de carbone restants se regroupent en réseaux aromatiques avec une structure en feuillet, pour lesquels s'arrangent entre eux d'une manière irrégulière laissant ainsi des interstices : c'est la porosité primaire du matériau carbonisé [16].

I.1.6.2. L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [17]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques. Le procédé d'activation qui utilise la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou l'oxygène, correspond à la méthode physique. Elle consiste en une gazéification du matériau carbonisé au moyen du dioxyde de carbone, de la vapeur d'eau [18, 17]. La nature de l'agent d'activation influence la distribution poreuse du matériau par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant, favorise le développement de la microporosité, alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges [19], et la formation des groupements fonctionnels de surface généralement oxydés qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [15, 16]. En générale, l'activation physique a été opérée à une température élevée et à un temps d'activation très long [20].

a- Activation thermique

Ce procédé consiste en une oxydation ménagée à 1000 c dans une atmosphère, dont le pouvoir oxydant est réduit par injection de gaz carbonique ou de vapeur d'eau. Ce traitement relativement long (10-48h) détruit toutes les matières volatiles résiduelles et développe la surface du charbon jusqu'à 1500 m² /g.

b- Activation chimique

L'activation chimique est parfois recommandée pour obtenir une surface homogène de l'adsorbant, qui est généralement utilisé pour des études cinétique de l'adsorption. Au cours de cette activation, les matières volatiles résiduelles sont carbonisées par chauffage vers 800 c en présence d'agents oxydants tels que ZnCl₂ ou H₃PO₄ [15] elle se représenté dans la fig. I.6

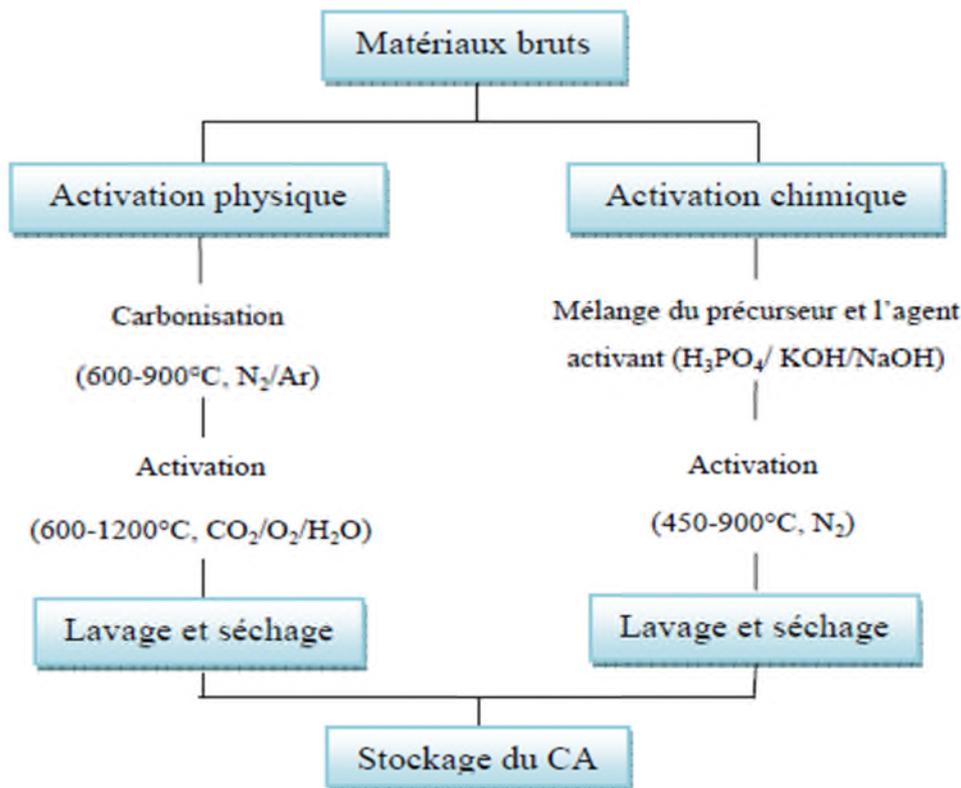


Figure I.6. Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif [20].

I.1.7. Le charbon actif comme adsorbant

Les charbons actifs sont de loin, les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [23], notamment dans les domaines de la purification de l'eau et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, à la surface spécifique et aux groupements fonctionnels de surface [14]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (Matériau de départ), de la méthode de préparation et des conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc.). Ils peuvent être présentés sous trois formes différentes : grain, poudre, ou fibres. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre par contre pour le charbon actif en grain est inférieure à 0,6 mm. Pour le cas des fibres, ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agriculture sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [16]. Le processus de fabrication de ces adsorbants comporte deux grandes étapes : la carbonisation et l'activation. Il existe deux procédés d'activation qui

sont l'activation physique et l'activation chimique. Cette dernière, permet d'obtenir un meilleur rendement, une plus grande surface spécifique et un meilleur développement de la structure poreuse du charbon [16]. Les principales caractéristiques du charbon actif sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau I.2 : Principales caractéristiques du charbon activé [9]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre :8-9 ;granules :0,55-1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

I.1.8. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.7 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines, dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques, qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

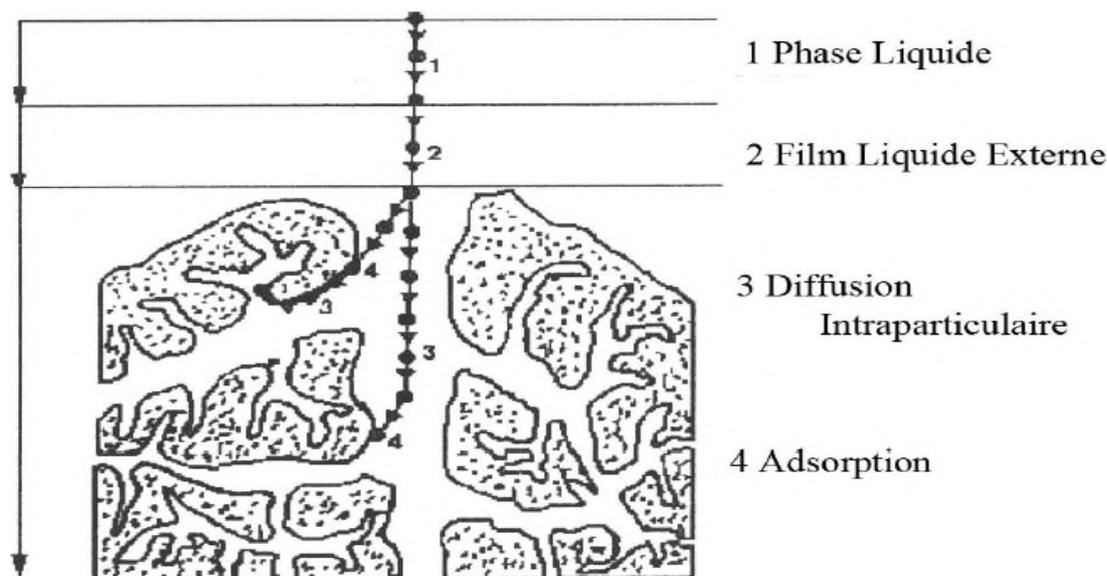


Figure.I.7 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [9].

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

- 1)- Diffusion de l'adsorbât 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)- Transfert intra granulaire 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.

I.1.8.1. Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [10], comme les suivants :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple, les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.
- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- L'action catalytique en tant que support de catalyseur. Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la décoloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès. Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitements.

I.1.9. Généralité sur le colorant

Introduction

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, les

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, 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 Agro industrielles de nombreux pays, où notamment les résidus de l'agriculture représentent une part importante.

I.1.9.1. Les colorants synthétiques

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

I.1.9.2. Généralités

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 [21]. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer de couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes des métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [22].

I.1.9.3. Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [23], comme l'indique le tableau suivant.

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

Tableau I-3 : Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [24].

Matériel et Méthodes

II.1. Matériels et Réactifs

II.1.1 Matériels utilisés

Les matériels utilisés dans cette étude sont les suivants :

- **Broyeur** : Un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300tr/mn.
- **Tamiseuse** : L'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis AFNOR de différentes dimensions.
- **PH-mètre** : Le pH et la température des solutions aqueuses de colorant ont été contrôlés à l'aide d'un PH-mètre à affichage numérique de marque HANNA ph211, muni d'une électrode combinée, une en verre pour la mesure du PH et l'autre en acier pour la mesure de la température, le PH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique d'une concentration de (0.01 mol.l⁻¹).
- **Balance** : Toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision ±0.1mg.
- **Plaque chauffants** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque IKA WERKE, la vitesse d'agitation est fixée à 350 tr/mn.
- **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de colorant, charbon) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque ILETTICH EBA III, la vitesse de centrifugation a été fixée à 60 tr/seconde.

II.1.2 Méthode de dosage par spectrophotométrie UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible est utilisé pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'adsorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde comprises entre [200 nm – 800 nm] [48].

Le spectrophotomètre utilisé est un spectrophotomètre à double faisceaux de marque Shimadzu 1800 UV, piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances.

L'absorbance (A) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation de B er Lambert :

$$A = \epsilon cl = -\log (I_0/I)$$

ϵ : Coefficient d'absorbance ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température ;

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analys es à la longueur d'onde maximale λ_{max} correspondant au maximum d'adsorption du colorant, le λ_{max} est déterminée après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les résultats de concentration résiduelle du colorant sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage avant chaque analyse, les échantillons les plus concentr es sont dilu es avant leur dosage, les cuves utilisées pour les mesures ont une longueur de 1 cm.



Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité du charbon actif sur des solutions aqueuse contenant un colorant textile dispersé. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH de la solution, Ensuite, nous avons tenté d'appliquer différentes lois.

III.2. Caractéristiques de colorant dispersé

Le colorant dispersé est une petite molécule polaire, contenant l'antraquinone ou le groupe azoïque, qui n'est pas chargé de groupe cationique ou anionique dans la structure. Il est peu soluble dans l'eau et doit être dispersé à l'aide d'un agent tensioactif (le phénol, ou l'acide benzoïque) dans le bain de teinture. [24]

III.2.1. Spectres d'absorption dans le visible du colorant

Les spectres d'absorptions en UV-visible, de colorant dispersé a été obtenu par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm, d'une solution de colorant à 100 mg/l (**Figure III-1**). Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant dispersé est de 622 nm.

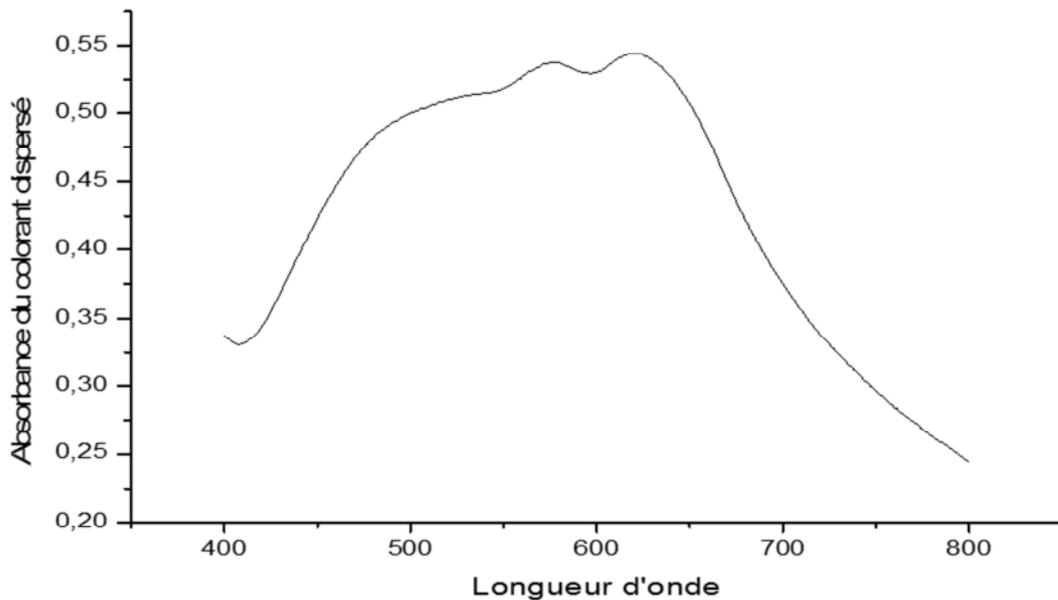


Figure III.1. Evolution de l'absorbance du colorant dispersé en fonction de la longueur d'onde

III.2.2. Préparation de la solution de colorant dispersé

De solution mère du colorant dispersé avec une concentration de 5 g/l ont été préparées en mélangeant une quantité appropriée de colorant dispersés avec de l'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée [25].

III.3. Courbes de calibration

En adsorption, on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [26].

Pour calculer la concentration du colorant dispersé restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = $f(C)$), à partir de solution de concentrations connues du composé à doser. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa

concentration. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

III.4. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du colorant

III.4.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption de colorant dispersé en fonction de la concentration initiale

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux pollués [27]. L'étude a été réalisée sur l'adsorption de colorant. Les deux adsorbants ont été effectués à 0,2g, des échantillons de deux charbons actifs sont mis en suspension dans des solutions à une concentration (100 mg /l). La série des erlenmeyers fermés est disposée sur une plaque d'agitation à température ambiante. Une agitation vigoureuse par un barreau magnétique à 300 trs/mn permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés, et sont séparés par centrifugation. L'analyse de la concentration de colorant initiale est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_t = f(t)$.

La quantité de colorant adsorbée est calculée à partir de l'équation suivante [27] :

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{M} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

v : le volume de la solution en (ml) ;

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du colorant en (mg/l) ;

M : La masse de l'adsorbant en (g).

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.2.a et III.2.b), qui illustrent l'évolution de la quantité du colorant adsorbée Q_{ads} (mg/g) sur la CA-350 et CA-500, en fonction du temps de contact t (min).

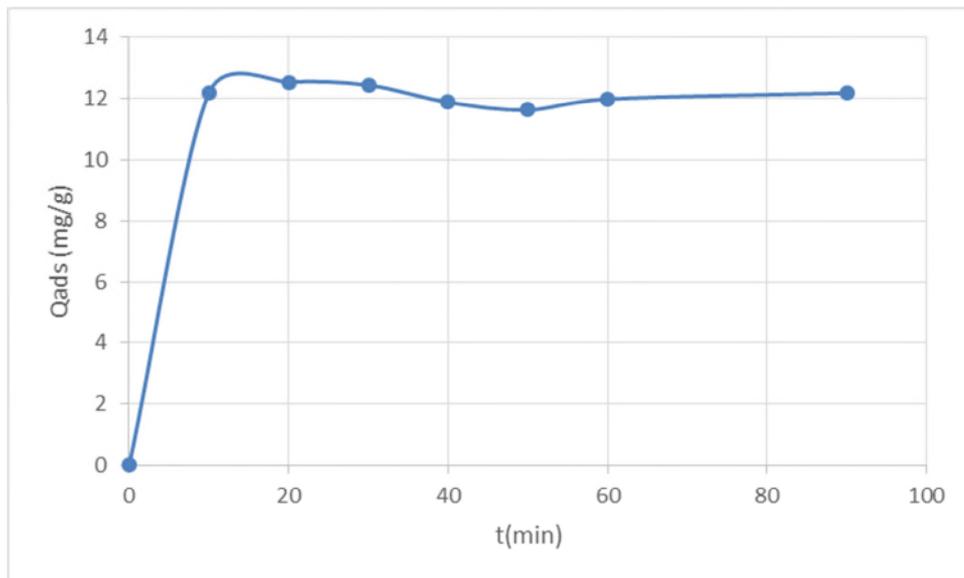


Figure. III.2.a : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par la CA-350 en fonction du temps de contact ($m=0,2g$; $w= 300tr/min$)

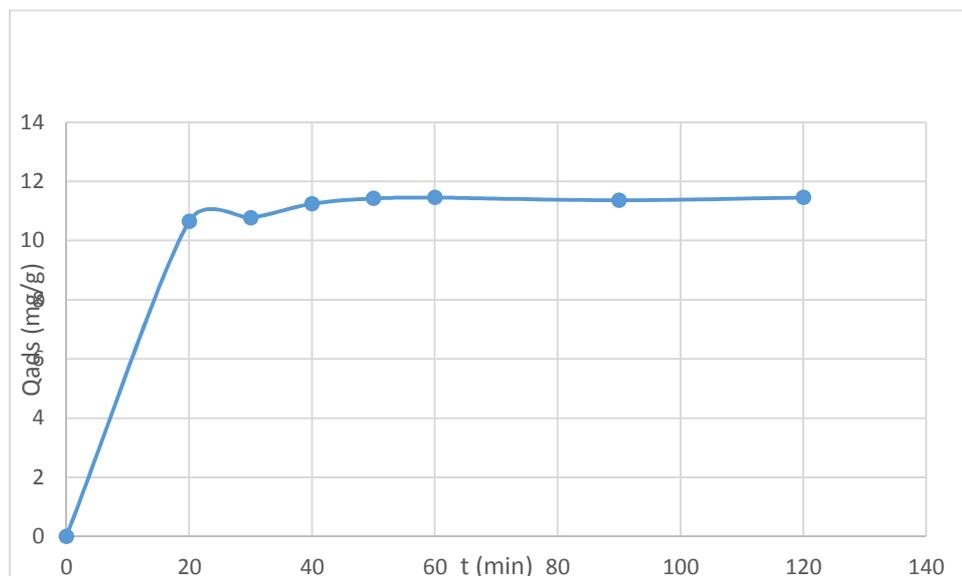


Figure.III.2.b : Evolution de la quantité du colorant adsorbée par le CA- 500 en fonction du temps de contacte ($m=0,2 g$; $w= 300 tr/min$)

L'analyse des deux courbes montre que la vitesse d'adsorption du colorant par les deux adsorbants (CA-350 et CA-500) évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, puis diminue au cours du temps jusqu'à atteindre la saturation.

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface du matériau au début du processus d'adsorption [58]. Pour les temps de contacts élevés, la molécule a besoin de temps pour diffuser à l'intérieur de pore de l'adsorbant [10], pour le reste de la quantité non adsorbée est interprété par la saturation de l'adsorbant (tous les sites d'adsorption sont occupés).

III.4.2. Influence du PH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption [27]. Le pH a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- La charge de la surface de l'adsorbant ;
- Le degré d'ionisation de l'adsorbat ;
- Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant [28].

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du colorant dispersé par les CA-350 et CA-500, on utilise 50 ml de colorant de concentration de 100 mg/l, pour les différents pH, à température ambiante avec un temps de contact de 60 min. La quantité de charbon actif utilisée est 0,2g. Les résultats sont représentés sur les (**figure III.3.a.** et **figure III.3.b.**).

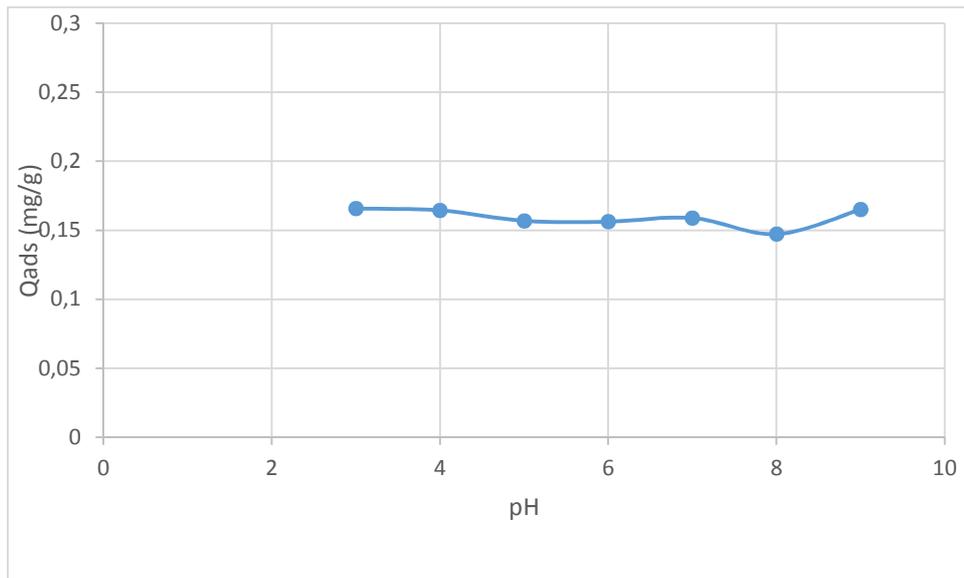


Figure III.3.a : Effet du pH sur l'adsorption du colorant dispersé par le CA350

(m=0.2g, C=100mg/l et vit= 300 tr/min)

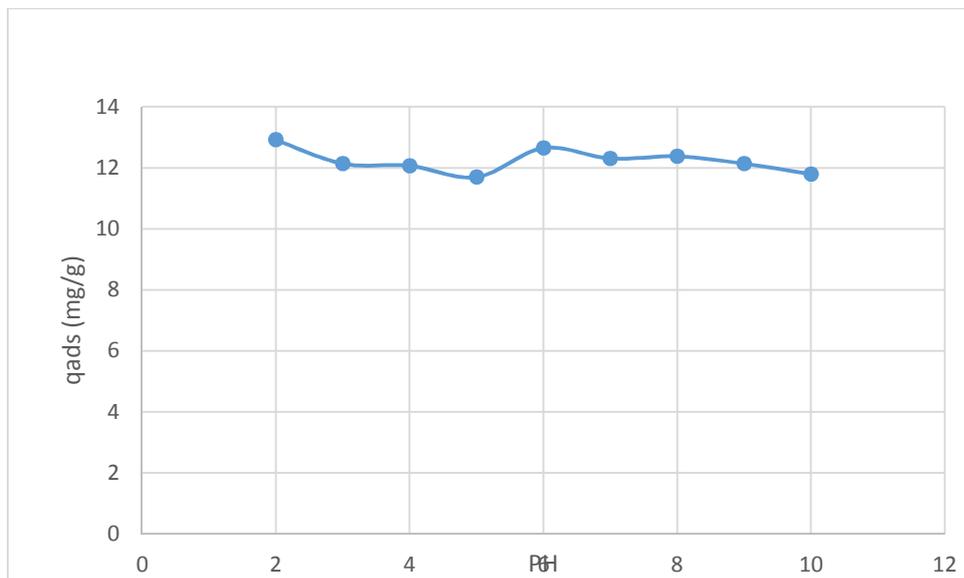


Figure III.3.b. Effet du pH sur l'adsorption du colorant dispersé par le CA-500.

(m= 0.2 g, C=100 mg/l et vit = 300 tr/min)

Les figures (III-3.a et III.3.b) montrent une légère augmentation de la quantité adsorbée du colorant dispersé lorsque le pH de la solution augmente pour les deux charbons actifs CA 350 et CA 500. La petite évolution de la quantité adsorbée dans le domaine de pH entre [2-10] étudiés s'explique par le fait que la surface de charbon actif est les molécules de colorant dispersées en solution il sont de même charge ,donc elle a pas de change d'ion

III.4.3. Influence de la masse

L'effet de la masse des charbons actifs CA 350 et CA 500 sur l'adsorption du colorant dispersé est représenté sur les figures (III.4.a et III.4.b). On fait varier la masse des CA 350 et CA 500 de 0.2 g à 0.6 g, la concentration de colorants est 100 mg/l, à température ambiante, avec le temps de contact est 60 minutes.

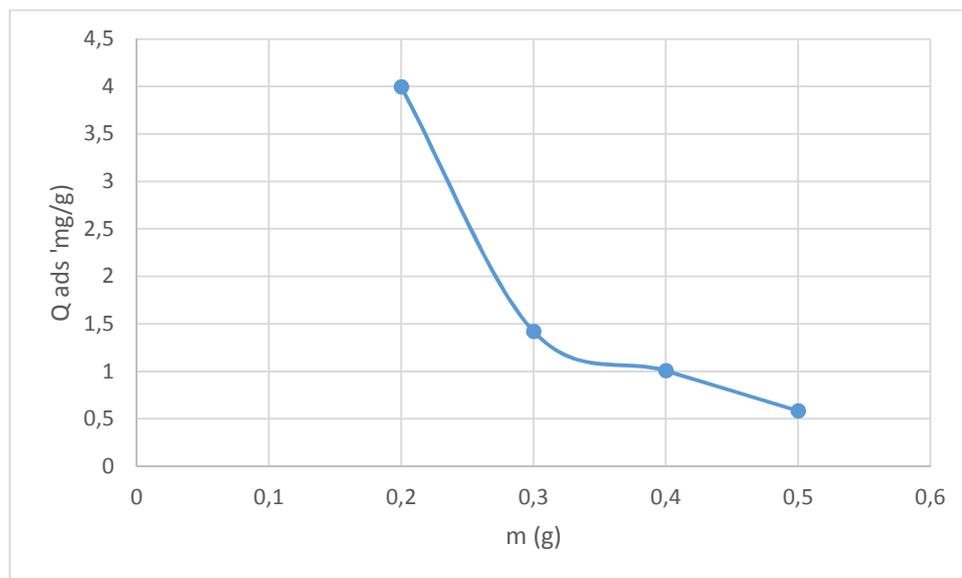


Figure III.4.a. Effet de la masse de CA- 350 sur l'adsorption du colorant dispersé

(C=100 mg/l, vit= 300 tr/min)

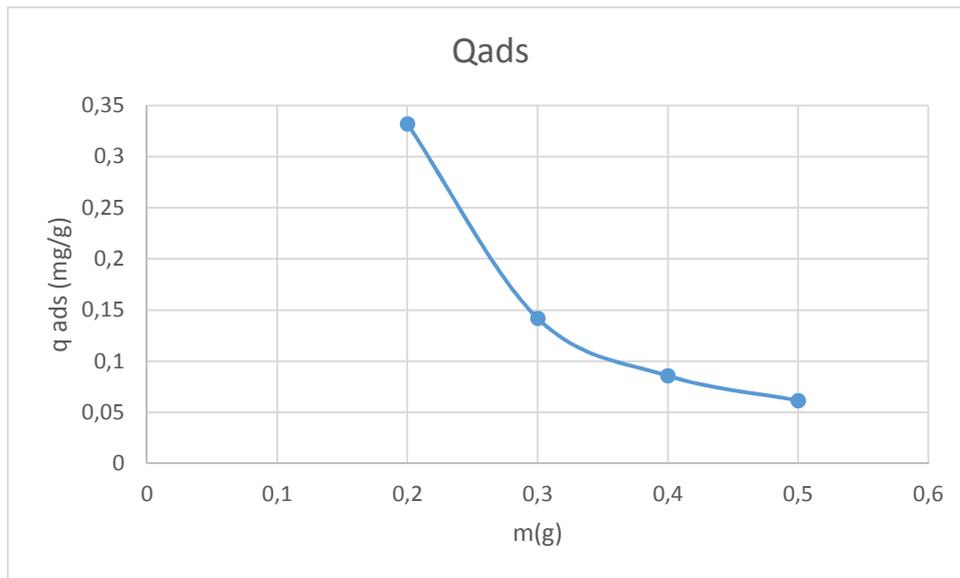


Figure III.4.b. Effet de la masse de CA 500 sur l'adsorption du colorant dispersé

(C=100 mg/l et vit= 300tr/min)

A partir des figures (III.4.a et III.4.b), on constate que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant utilisé, ce qui traduit que l'augmentation de la dose de l'adsorbat fait croître le nombre des sites disponibles pour la fixation des colorants. Ce qui favorise par conséquent le phénomène de décoloration [30].

III.5. Etude cinétique de l'adsorption

III.5.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

L'expression cinétique est donnée par l'équation de Lagergren [31] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{III.2})$$

Avec :

k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre de l'adsorption du colorant dispersé sur les CA-350 et CA-500 en (min^{-1}) ;

q_e : quantité du colorant dispersé à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : quantité du colorant dispersé adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min).

Après intégration de l'équation (III.2), aux conditions initiales, $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{III.3})$$

La linéarisation de l'équation (III.3) nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III.4})$$

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

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [32].

La modélisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant dispersés sur les deux adsorbants par le modèle de premier ordre sont représentés sur les figures (III 5.a et III 5.b) qui correspondent à CA-350 et à CA-500, respectivement.

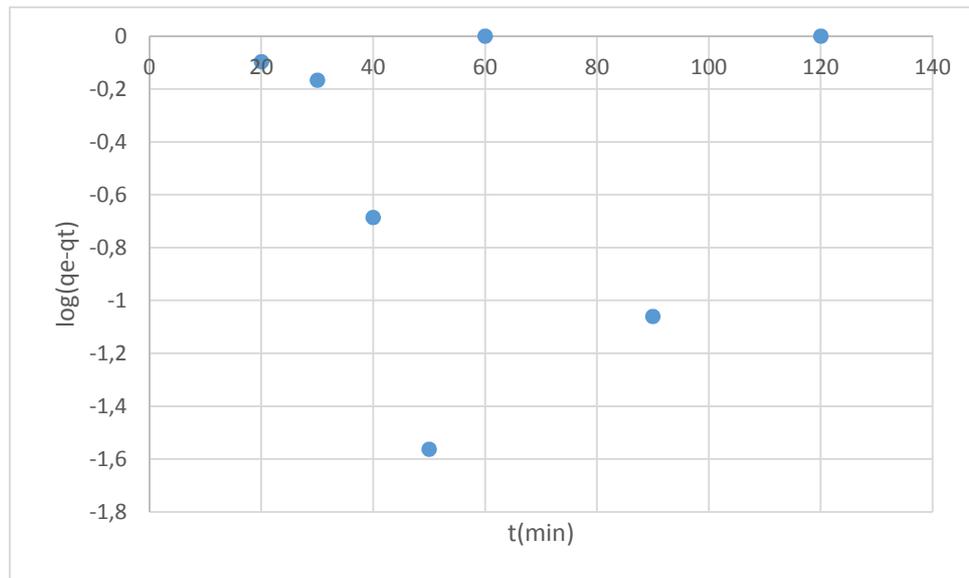


Figure.III.5.a : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la CA-350.

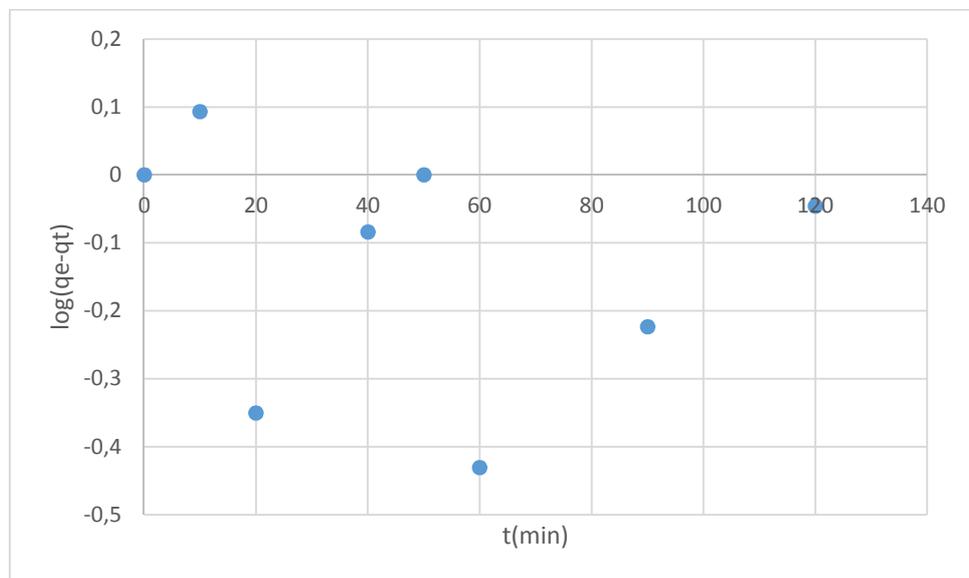


Figure.III.5.b : Représentation graphique selon le modèle du premier ordre pour la CA-500

La droite $\log(qe-qt)=f(t)$ ne présente pas de linéarité, ce qui signifie que l'adsorption du colorant sur les deux adsorbants n'obéit pas au modèle cinétique du premier ordre.

III.5.2. modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante [33] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.5})$$

Avec :

k_2 : constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre d'adsorption du colorant dispersé sur CA-350 et CA-500 en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g), q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration de l'équation (III.5), on obtient l'expression suivante :

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (\text{III.6})$$

La linéarisation de l'équation (III.6), nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III.7})$$

Avec :

$h = k_2 q_e^2$: qui représente la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min).

On trace $t/q_t = f(t)$, 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) [32]. De même, la linéarisation des résultats expérimentaux d'adsorption du colorant sur les deux matériaux adsorbants par le modèle de pseudo-second ordre, sont tracés sur les figures (III.6.a et III.6.b).

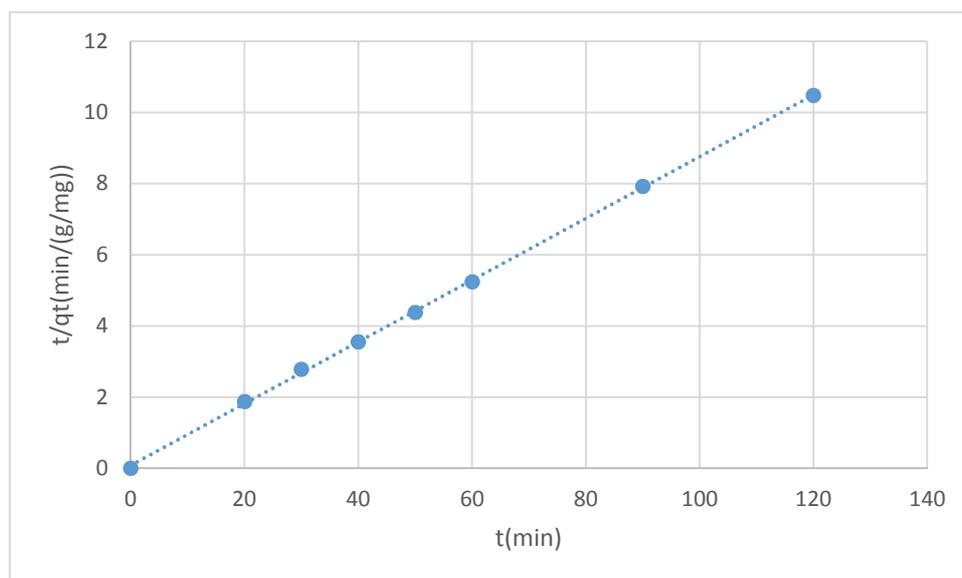


Figure. III.6.a : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour la CA-500

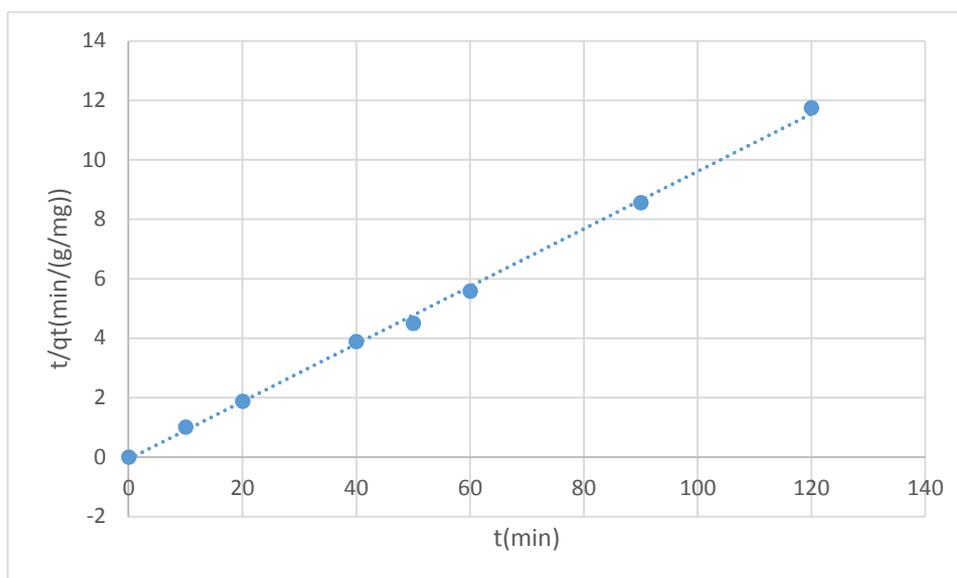


Fig.III.6.b. représentation graphique selon de modèle du second ordre pour les CA-350.

Les figures (III.6.a et III.6.b), nous montrent que la linéarisation des résultats d'adsorption du colorant par le modèle de second ordre représente une très bonne linéarité avec des droites qui passe par l'origine. A partir des pentes de ces droites nous avons déterminé la constante de vitesse (k_2) de second ordre pour chaque concentration. Les paramètres k_2 et q_{eq} sont calculées à partir des pentes et ordonnées à l'origine de ces droites, et les coefficients de corrélations R^2 sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Constantes de vitesse k_2 et la quantité (q_e) adsorbée à l'équilibre du colorant sur le CA-350 et CA-500.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	$q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	R^2
CA-350	100	0.0863	10.27	10.73	0.998
CA-500	100	0.089	11.53	11.45	0.995

III.5.3. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

Les molécules du colorant dispersé sont probablement transportées dans les particules des Adsorbants par un processus de diffusion intra particulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Généralement trois étapes sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- 1) Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe),
- 2) Insertion de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intra particule, dans les pores),
- 3) Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore [34].

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption des deux colorants, on utilise l'équation de Weber et Morris [35] :

$$q_t = k_i t^{1/2} + c \quad (\text{III.8})$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g),

c : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

La valeur de c donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande, et plus l'effet de la couche limite est important.

K_i : la constante de diffusion intra particule (mg/g min^{1/2}).

Si on trace q_t en fonction de $t^{1/2}$, l'étude du modèle de diffusion intra-particulaire est définie par le tracé des courbes q_t en fonction de $t^{1/2}$. Les résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales sont représentés sur les figures (III.7.a et III.7.b).

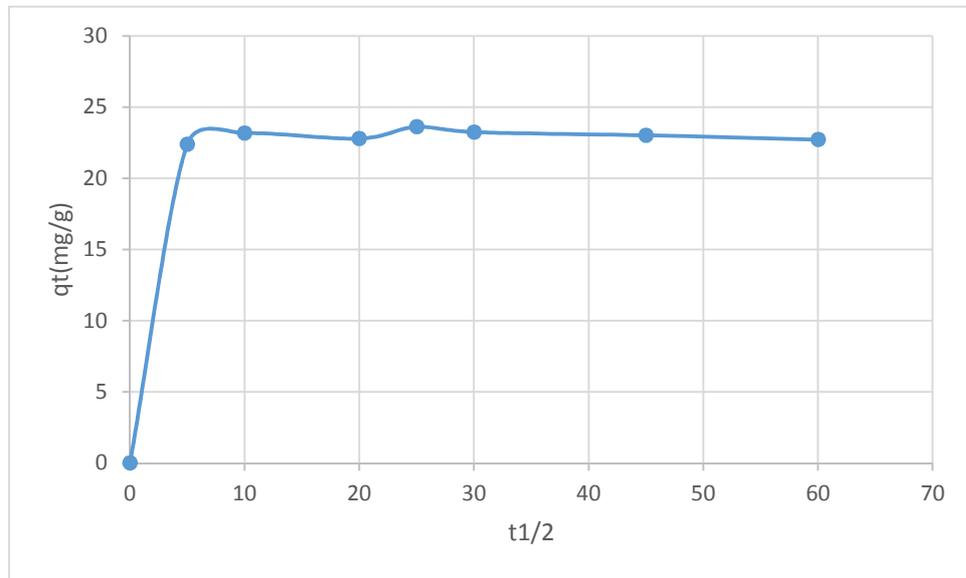


Figure.III.7.a : Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les Différentes concentrations pour le CA-350

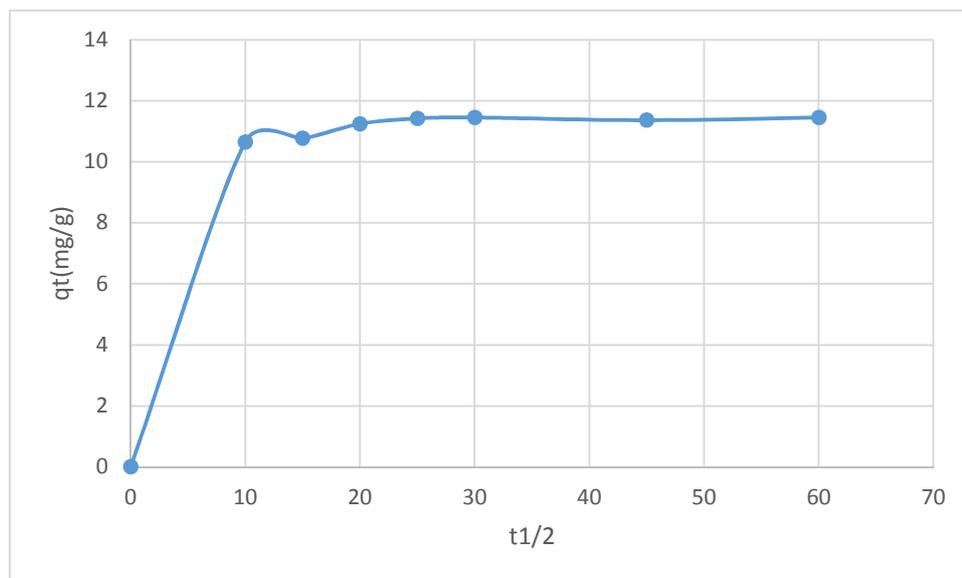


Figure.III.7.b. Représentation graphique selon le modèle intra-particulaire pour les différentes concentrations pour le CA-500.

Les figures (III.7.a et III.7.b) correspondant au tracé de $q^{1/2}$, pour les concentrations initiales de 100 mg/l, présentent les mêmes allures pour les deux matériaux (CA-350 et CA-500), ce qui résulte qu'il y a une seule partie linéaire. Ce résultat témoigne que la cinétique n'est pas régie par la diffusion intra-particulaire, et qui signifie que l'adsorption des molécules du colorant se fait sur la surface externe du matériau. A partir de ces résultats et leurs interprétations, on peut conclure que la modification du matériau nous permet le rapprochement des sites actif d'adsorption de la surface externe des grains.

Conclusion

L'objectif de cette étude consiste à la préparation des charbons actifs, à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination de colorant dispersé). Les matériaux bruts que nous avons utilisés comme adsorbants sont au nombre de 01, qui sont issus des résidus de l'agriculture. Il s'agit des déchets de sucre appelé la mélasse.

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation thermique a fait l'objet de nombreuses études. En effet les interactions entre les différents paramètres physicochimique réagissant la loi de cette étude d'adsorption sont modélisées par la méthode des plans d'expériences.

L'étude de l'influence des différents paramètres physico- chimiques sur l'élimination du colorant dispersé par les deux matériaux CA-350 et CA-500, augmente avec l'augmentation de temps de contact.

La quantité du colorant dispersé fixée sur les deux matériaux diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.

Le PH de milieu d'adsorption n'a pas effet sur la quantité adsorbée

La cinétique d'adsorption du colorant dispersé par les deux matériaux adsorbants a été étudiée pour une concentration constante de notre colorant. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même (de 60 minutes) pour les deux matériaux (CA-350 et CA-500).

La modélisation des résultats par les équations cinétiques, nous indiquent que l'adsorption du colorant est mieux décrite par le modèle de second ordre.

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'adsorption de polluant organique par nous deux adsorbants est encourageant

Références bibliographiques

- [1] N. Barka., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir (2008).
- [2] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [3] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 629–641.
- [4] E.N.EL Qada., S.J..Allen, G. M. Walker, Adsorption of methylene bleu onto activated carbon produced from steam-activated bituminous coal: study of equilibrium adsorption isotherm, Chemical Engineering 124 (2006) 103-110
- [5] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.
- [6] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [7] N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90. [19] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX, d'élimination de polluants organiques, thèse de doctorat, Université de Toulouse ; (2010).
- [8] A. Talidi, Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, thèse doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat (2006)
- [9] [Benefield et coll., 1982].
- [10] [Memento technique, 1989]
- [11] 01 Extrait_adsorption_sechage. pdf
- [12] Bernard M, chapoutot p, chatelet M, Guernoult M, jubert M ; Marel d'arleux ; Taccard M ; Mariani M ; Tierny M ; 1991 synthèse sur la mélasse. Comité des sous – produit –RNED Bovins.
- [13] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques Techniques de l'ingénieur,

(2007). J 2 730.

[14] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York, (1988).

[15] Y.M. Slokar, A.M. LE Marechal. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. Dyes and Pigments, 37 (1998) 335-356.

[16] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon (2009).

[17] 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

[18] N. Syna, M. Valix. Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse. Minerals Engineering, 16 (2003) 421-427.

[19] K.V. Tomas, T. W. Fileman, J. W. Readman, M. Waldock. Antifouling paint biocides in the UK Coastal environment and potential risks of biological effects, Mar. Pollut. Bull., 42 (2001) 677 – 688.

[20] A. Demirbas. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous Solutions, A review, Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 1–9.

[21] V.K. Gupt, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management 90 (2009) 2313–2342.

[22] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environ. Int. 30 (2004) 953–971.

[23] H.S. Rai, M.S. Bhattacharyya, J. Singh, T.K. Bansal, P.Vats , U.C. Banerjee, Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: a review of emerging techniques with reference to biological treatment. Crit. Rev. Env. Sci. Technol. 35 (2005) 219–238.

[24] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry Wastewater using agricultural waste products as adsorbents. J. of Envir. Chem. Engin. 1 (2013) 629-641.

[25] S. Sahnoun. Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).

[26] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. Desalination 218 (2011) 226-233.

- [27] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112–122.
- [28] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater.* 161 (2009) 387-395.
- [29] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 122-130.
- [30] Makhlof, M., Hamacha, R., Villiéras, F., Bengueddach, A., *International Journal of Innovation and Applied Studies* 3 (2013) 1116.
- [31] S. Langergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga svenska, vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1-39.
- [32] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. *École doctorale Chimie de Lyon* (2009).
- [33] Y. S. HO, G. McKay. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-154.
- [34] J. Ma, F. Yu, L. Zhou, 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 alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 5749-5760.
- [35] W.J. Weber, J.C. Morris. Kinetic of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Div. ASCE* 89 (1963) 31-59.

Résumé

Le présent travail est consacré à la préparation des charbons actifs, à partir de déchets de l'agriculture afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents utilisés dans l'industrie textile (élimination de colorant dispersé). Les matériaux bruts que nous avons utilisés comme adsorbants, sont issus des résidus de l'agriculture. Il s'agit des déchets de sucre appelé la mélasse. La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture par la méthode d'activation thermique a fait l'objet de nombreuses études. L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'élimination du colorant dispersé par les deux matériaux CA-350 et CA-500, et la cinétique d'adsorption du colorant dispersé, pour une concentration constante de notre colorant a été étudiée. Les résultats obtenus montrent que la quantité du colorant dispersé fixée sur les deux matériaux diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, le PH de milieu d'adsorption n'a pas effet sur la quantité adsorbée. et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est le même (de 60 minutes) pour les deux matériaux (CA-350 et CA-500). Parmi l'ensemble des résultats obtenus par modélisation, concernant l'adsorption des polluants organiques, nous deux adsorbants sont encourageant.

Abstract

The present work is devoted to the preparation of active charcoal from agricultural wastes in order to obtain a product applicable in the treatment of water and in particular for the discoloration of the effluents used in the textile industry (removal of disperse dye). The raw materials we used as adsorbents are derived from agricultural residues. This is called sugar waste called molasses. The synthesis of activated carbons from agricultural residues by the thermal activation method has been the subject of numerous studies. The study of the influence of the different physicochemical parameters on the removal of the dye dispersed by the two materials CA-350 and CA-500 and the adsorption kinetics of the disperse dye for a constant concentration of our dye a been studied. The results obtained show that the quantity of the disperse dye fixed on the two materials decreases with the increase of the adsorbent mass, the adsorption medium PH does not affect the adsorbed amount and the time required to reach The balance is the same (60 minutes) for both materials (CA-350 and CA-500). Among the results obtained by modeling, concerning the adsorption of organic pollutants, we two adsorbents are encouraging.