



## Mémoire de Master

Présenté par :

- ADEL Kahina
- TEBBACHE Kenza

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des Matériaux*

**Thème :**

Elaboration d'un matériau adsorbant à base de  
mélasse de sucre et application

Soutenu le :02/07/2016

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
MOUSSACEB Karim	ST	Président
HENACHE Zahir	Chimie	Examineur
BOUKERROUI Abdelhamid	Chimie	Encadreur

2015-2016

# Remerciement

Nous rendons grâce à Allah l'omniscient qui nous a prêté vie et concédé une infime partie de son incommensurable savoir.

C'est avec profonde gratitude et sincères mots que nous tenons à remercier notre encadreur Monsieur BOUKERROUI.A de nous avoir prodigué l'assistance, la critique, la suggestion et le soutien tout au long de notre recherche.

Nos remerciements vont aux membres du jury, d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance et nos sincères remerciements à Monsieur KADRI.N de nous avoir dirigé et éclairer quand la tâche fut pénible.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du Laboratoire de Génie des Procédés (LTMGP) ainsi que tous les techniciens pour leur soutien et sympathie.

# Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents pour leur patience, soutien et encouragement ;

A mon frère Lamine et sœurs Yasmina ;

A mon grand-père, à mes tantes et oncles, en particulier tonte Nacira ;

A tous mes amis : Nini, Jiji, Meryem, Yasmina et Llamia ;

A tous ceux qui ont été à mes côtés dans mes moments de détresse Et à tous ceux qu'on n'oublie pas.

A mon binôme et sa famille

A toute la promotion 2016 de chimie des matériaux

*kahina*



# Dédicaces

*A toute ma famille ;  
A mes parents ;  
A mon mari ;  
A mes sœurs et frères ;  
A mon neveu et ma nièce (Walid, Sarah) ;  
A mes cousine (Kahina et Nina) ;  
A mon cousin (Ferhet) ;  
A tous mes amis (es) ;  
En particulier Ghania et Fahima ;  
A ma chère binome Kahina.*

Kenza





---

## Liste des figures

	<b>Page</b>
<b>Figure I.1</b> : Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre à bougie.....	6
<b>Figure I.2</b> : Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre à presse .....	6
<b>Figure I.3</b> : Organigramme illustrant les étapes de fabrication de la mélasse du CEVITAL...8	8
<b>Figure I.4</b> : Schéma de mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	13
<b>Figure II.5</b> : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.....	20
<b>Figure.III.6</b> : Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différents rapports massiques et charbon.....	26
<b>Figure III.7</b> : Spectres IRTF des charbons actifs à des différentes températures.....	28
<b>Figure III.8</b> : Observations microscopiques par MEB da la mélasse traité à 300 °C (CA300).....	30
<b>Figure III.9</b> : Observations microscopiques par MEB da la mélasse traité à 500 °C (CA500).....	30

---

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Spécifications physico-chimiques.....	3
<b>Tableau I.2:</b> Composition.....	3
<b>Tableau I.3:</b> Principales réactions résumant le cycle de la chaux.....	5
<b>Tableau I.4 :</b> Les principaux groupements chromophores et auxochromes.....	9
<b>Tableau I.5 :</b> Caractéristique des deux types d'adsorption.....	12
<b>Tableau III.6 :</b> Influence de la température de chauffage au four.....	23
<b>Tableau III.7 :</b> Influence de la vitesse d'agitation.....	24
<b>Tableau III.8 :</b> Influence du temps de contact et de la masse de CA sur l'adsorption de colorant basique et acide.....	25
<b>Tableau III.9 :</b> Constantes de vitesse $k_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur les deux adsorbants.....	26
<b>Tableau III.10 :</b> Résultats de l'analyse IR du charbon actif.....	29

## Liste des abréviations

$\lambda_{\max}$	nm	Longueur d'onde maximale
$C_e$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
$C_i$	mg/l	Concentration initiale du colorant
$C_t$	mg/l	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
$k_2$	mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	Constante de vitesse du second ordre
m	g	Masse de solide
$q_e$	mg/g	Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre
$q_{\max}$	mg/g	Capacité maximale d'adsorption
$q_t$	mg/g	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t
$R^2$		Coefficient de regression
t	min	Temps de contact
T	°C ou K	Température
Tr/min		Tour / minute
élim	(%)	Elimination en pourcentage
$\mu\text{m}$		Micromètre
AlFaditex		Algérie Fabrication de Divers Textiles
MEB		microscopie électronique à balayage
IRTF		Infrarouge à Transformée de Fourier
UV		Ultra - Violet
CA300		Carbonisation à 300°C
CA350		Carbonisation à 350°C
CA400		Carbonisation à 400°C
CA500		Carbonisation à 500°C

---

	<b>Pages</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>1.</b>
<b>Chapitre I</b>	
<b>Etude Bibliographique</b>	
<b>I.1. Généralité sur la mélasse.....</b>	<b>3.</b>
I.1.1. Description générale .....	3.
I.1.2. Valorisation de la mélasse.....	3.
<b>I.2. Etapes du raffinage du sucre et production de la mélasse.....</b>	<b>4.</b>
I.2.1. Affinage et refonte.....	4.
I.2.1.1 Affinage.....	4.
I.2.1.2. Refonte.....	4.
I.2.2. Carbonatation.....	4.
I.2.2.1. Préparation du lait de chaux.....	5.
I.2.2.2. Processus de la carbonatation.....	5.
I.2.3. Filtration.....	5.
I.2.4. Décoloration.....	6.
I.2.5. Concentration.....	7.
I.2.6. Cristallisation.....	7.
<b>I.3. Les colorants.....</b>	<b>9.</b>
I.3.1. Définition d'un colorant.....	9.
I.3.2. Classification des colorants.....	9.
<b>I.4. Charbons actifs.....</b>	<b>10.</b>
I.4.1. Définition.....	10.
I.4.2. Préparation du charbon.....	10.
I.4.2.1. Pyrolyse ou carbonisation.....	10.
I.4.2.2. Activation.....	11.
I.4.3. Domaine d'utilisation.....	11.
<b>I.5. Adsorption.....</b>	<b>11.</b>
I.5.1. Définition générale de l'adsorption.....	11.
I.5.2. Mécanisme d'adsorption.....	12.

I.5.3. Types d'adsorbants.....	13.
I.5.4. Les principaux facteurs influents sur l'adsorption.....	14.

## Chapitre II

### Materiels Et Methodes

<b>II.1. Paramètres physico-chimique étudiés au niveau de la raffinerie du sucre CEVITAL.....</b>	<b>15.</b>
II.1.1. Mesure du brix.....	15.
II.1.2. Mesure de la polarité en solution.....	15.
II.1.3. Mesure de la pureté.....	16.
II.1.4. Mesure de la couleur en solution.....	16.
<b>II.2. Matériels et réactifs.....</b>	<b>17.</b>
II.2.1. Matériels utilisés.....	17.
II.2.2. Reactifs .....	17.
II.2.3. Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants.....	18.
II.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	18.
II.2.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	18.
<b>II.3. Application de la mélasse carbonisé ou charbon actif(CA) dans l'adsorption des colorants textile.....</b>	<b>19.</b>
II.3.1. Paramètres étudiés.....	19.
II.3.2. Protocole expérimentale.....	19.
II.3.3. Méthode de dosage.....	20.
II.3.4. Préparation des solutions étalons.....	20.
II.3.5. Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ ).....	21.
II.3.6. Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim).....	21.
<b>II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>21.</b>
II.4.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	22.
II.4.2. Modèle cinétique du second ordre.....	22.

---

## **Chapitre III**

### **Resultats Et Discissions**

<b>III.1- Etude de l'adsorption du colorant basique (Jaune Or Syndocryl) et le colorant acide (Gris Lancron) sur les deux adsorbants.....</b>	<b>23.</b>
III.1.1. Influence de la température de chauffage au four.....	23.
III.1.2. Influence de la vitesse d'agitation.....	24.
III.1.3. Influence du temps de contact et de la masse de charbon.....	24.
<b>III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>25.</b>
<b>III.3. Caractérisation physico-chimique des deux colorants utilisés CA(300) et CA(500).....</b>	<b>27.</b>
III.3.1. Analyse Spectroscopie IRTF.....	27.
III.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	30.
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>31.</b>
<b>Références bibliographiques.</b>	
<b>Annexe.</b>	
<b>Résumé.</b>	

# Introduction générale

---

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité. Dans l'industrie textile en particulier, les rejets des effluents colorés dans la nature n'est pas seulement désagréable pour l'environnement mais affecte plusieurs cycles biologiques [1]. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité [2].

Plusieurs études qui ont fait l'objet de détermination des rendements de décoloration porte sur les techniques de floculation et de coagulation, l'osmose inverse, l'oxydation ou la réduction chimique, la dégradation photocatalytique, etc. Cependant, de fait de la composition très variable de ces eaux et à cause de la complexité de la manipulation des produits chimiques, la plus part de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitent une consommation minimale en réactifs. [1].

Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micropolluants organiques. Parmi les adsorbants les plus utilisés. Le charbon actif, nettement efficace en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques [3]

Le but de ce travail est d'élaborer un matériau adsorbant(le charbon actif) à base de la mélasse issue de la raffinerie du sucre Cevital. Le charbon actif fabriqué a été testé sur une application d'élimination de deux colorants textiles (acides et basiques) présent en solution aqueuse et utilisé par l'unité Alfaditex de Remila.

Dans cette étude, nous avons adopté la démarche suivante :

Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique où ont été rassemblé les étapes du raffinage du sucre roux et production de la mélasse. Les généralités sur la mélasse, les colorants textiles, le charbon actif et le phénomène d'adsorption ont été aussi décrite.

Dans le deuxième chapitre, sont présentés les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux

adsorbants. Les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivirent sont largement détaillés pour une bonne interprétation des résultats obtenus.

Le troisième chapitre comporte la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation physico-chimique des deux matériaux utilisés à savoir. Les charbons actifs (CA300) et (CA500) par différentes techniques (la spectrométrie IRTF, le MEB, et les méthodes thermiques).

- L'exploitation des résultats de l'adsorption, à savoir, les cinétiques de réactions et les isothermes d'absorption nous conduisent à déterminer les capacités d'élimination de ces polluants. L'influence d'autres paramètres sur l'adsorption ont été également étudiés tels que: la masse de l'adsorbant, le temps et la nature de l'adsorbat.

- Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des données expérimentales obtenues et les perspectives.

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

---

## I.1. Généralité sur la mélasse :

### I.1.1. Description générale

La mélasse produite par la raffinerie de sucre de Cevital Agro-alimentaire est un bas produit de raffinage de couleur brune foncée obtenue à partir du sucre roux de canne, après refonte, épuration, décoloration, concentration et cristallisation du sirop.

La spécification et la composition physico-chimique est décrites dans les tableaux ci-dessous (Tableau I.1) et (Tableau I.2):

**Tableau I.1 : Spécifications physico-chimiques [4]**

Caractéristiques	Spécifications	Unité
Brix (%)	73 MIN	%
Polarisation (%)	40 MIN	%
Pureté (%)	50 MIN	%
pH	>4.00	-
T°	40 MAX	C°

**Tableau I.2 : Composition [4]**

Paramètre	Spécification	Unité
Matière sèche	73	%
Matière minérales	14	% MS
Matières azotées totales	6	% MS
Sucre totaux	64	% MS
Calcium	7,4	g/Kg MS
Phosphore	0,7	g/Kg MS
Potassium	40	g/Kg MS

### I.1.2. Valorisation de la mélasse :

L'intérêt de la mélasse réside dans sa teneur en sucre résiduel et sa valeur énergétique ; elle est utilisée dans la production d'alcool, la fabrication de levure de boulangerie, la fabrication des arômes, d'adjuvant des aliments de bétail et les produits pharmaceutiques [4].

## I.2. Etapes du raffinage du sucre et production de la mélasse

### I.2.1. Affinage et refonte

#### I.2.1.1 Affinage

L'affinage est la clef d'un bon raffinage car on obtient une meilleure amélioration de la qualité qui dépend des non-sucre.

Le sucre roux est déversé dans un malaxeur et mélangé par brassage à un sirop chaud légèrement sous saturé qui favorise la dissolution superficielle des cristaux [5].

Cette opération constitue l'empattage. La couche superficielle des cristaux la plus impure est dissoute [6].

Le mélange du sirop et de sucre brut aboutit à la préparation d'un magma d'affinage ayant un Brix variant entre 80 et 85%.

Le sucre affiné peut atteindre un Brix de 89% [7].

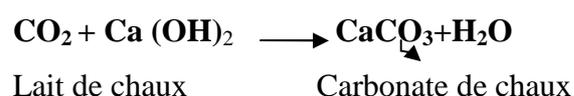
#### I.2.1.2. Refonte

Le sucre affiné passe dans des turbines d'affinage pour être débarrassé des impuretés et matières colorantes collées à la surface des cristaux, puis refondu dans un fondoir avec de l'eau légèrement sucrée et chauffée à 85°C (pour augmenter la solubilité du sucre) pour donner « un sirop de refonte » [8].

Puis ce dernier est acheminé vers des séparateurs (tamiseuses) afin de se débarrasser des déchets grossiers qui sont recueillis dans un bac à déchets.

### I.2.2. Carbonatation [9]

La carbonatation a été proposée en sucrerie de betteraves par **Perier** et **Possoz**. ils signalent que si l'on provoque dans un jus un précipité de carbonate de chaux, ce dernier va enrober les matières colorantes et les gommages, si la réaction reste alcaline, et fournir ainsi un complément de clarification notable. Le précipité formé est granuleux et filtre aisément, selon la réaction suivante :



La chaux, sous l'action de gaz carbonique, se transforme en carbonate de calcium et piège les impuretés responsables de la couleur contenues dans le sucre [9].

### I.2.2.1. Préparation du lait de chaux

Le lait de chaux est constitué d'un mélange de chaux industrielle et du petit jus provenant de la filtration.

On utilise le petit jus car la chaux se dissout plus facilement dans une eau sucrée afin d'augmenter sa solubilité et de minimiser la quantité d'eau dans le procès.

La chaux est mélangée modérément avec le petit jus, le mélange est homogénéisé et agité afin d'éviter la décantation de la chaux [8].

Le sirop obtenu est mélangé au lait de chaux dans des réacteurs de carbonatation. A ce niveau on parle de « jus chaulé » [7].

### I.2.2.2. Procès de la carbonatation :

Le sirop chaulé est envoyé vers la première chaudière pour subir « la première carbonatation ».

Le gaz carbonique est pompé avec un débit régulé par une vanne jusqu'à avoir un pH=11, le produit est renvoyé dans la deuxième chaudière pour subir « la deuxième carbonatation ».

Le sirop carbonaté sort avec un pH d'environ 8 et à une température de 90°C vers la troisième section [9].

Le tableau I.3 résume les principales réactions du cycle de la chaux.

**Tableau I.3 :** Principales réactions résumant le cycle de la chaux [10]

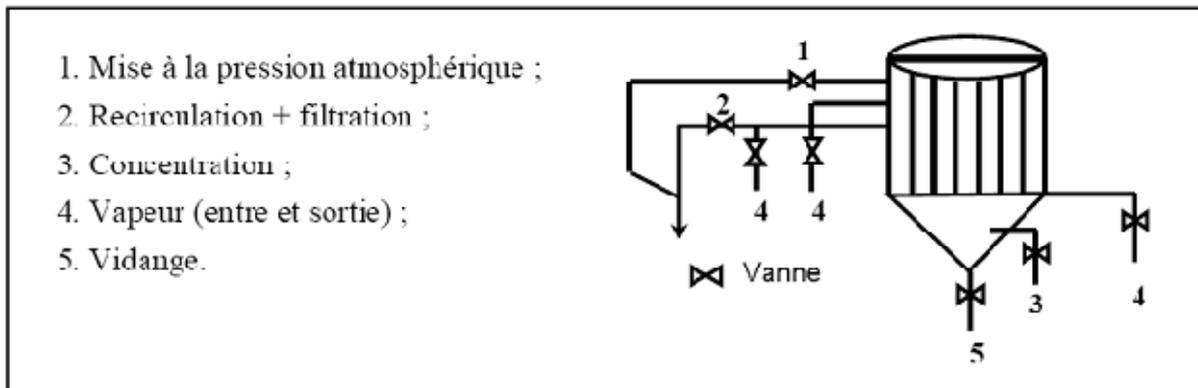
Préparation du lait de chaux	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + 159 \text{ kcal}$
Chaulage	$\text{Saccharose} + \text{lait de chaux} \longrightarrow \text{Saccharate de chaux}$
1ère et 2ème carbonatation	$\text{Saccharate de chaux} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Saccharose} + \text{H}_2\text{O} + 276 \text{ kcal}$

### I.2.3. Filtration :

Le but de la filtration est d'éliminer le carbonate de calcium en suspension dans le sirop carbonaté et de récupérer le petit jus.

Le sirop carbonaté passe à travers des filtres à bougie, le liquide sort du support filtrant tandis que les particules sont arrêtées.

Les particules déposées finissent par former une pré-couche, qui au fur et à mesure que la filtration avance, se transforme en un « gâteau » dont l'épaisseur va en croissant figure I.1 [8].

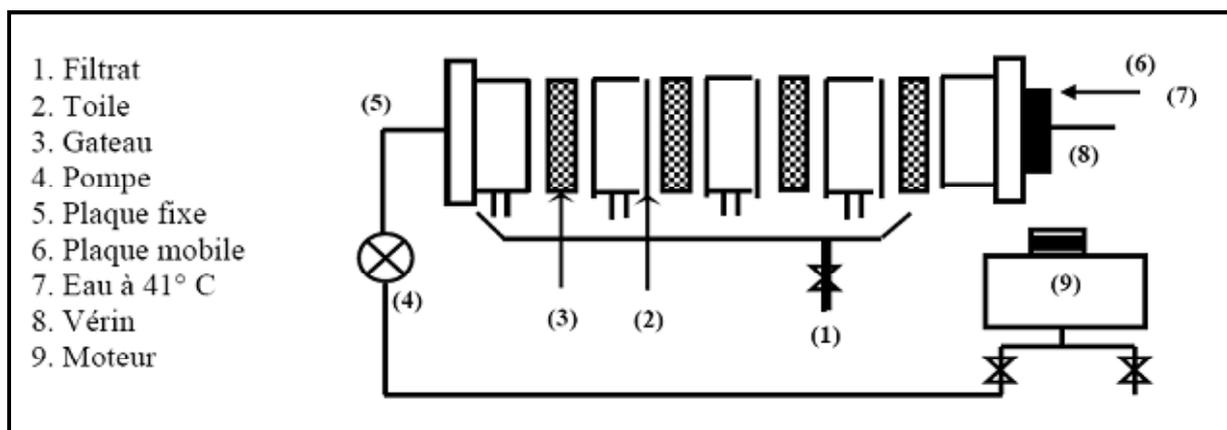


**Figure I.1 :** Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre à bougie [11]

Au fil du temps, la vitesse de filtration diminue sous l'effet de l'augmentation des pertes de charges, ainsi le filtre passe en vidange pour renouveler la filtration.

Le sirop carbonaté arrive au niveau du tank pour la filtration. Une circulation de vapeur d'eau permet la vidange de la pré-couche, une fois formée. Cette dernière est par la suite vidangée.

Une fois le filtre vidangé, la boue résultante contenant du sucre résiduel passe dans le filtre à presse, et qui subira un déssucrage. Le gâteau obtenu est lavé avec de l'eau chaude et on obtient de l'eau sucrée qu'on appelle « petit jus » et les boues finales constituant un gâteau solide, appelé « écumes » utilisées comme amendement en agriculture [12].



**Figure I.2 :** Schéma illustrant le fonctionnement d'un filtre à presse [10]

**I.2.4. Décoloration :**

Le premier objectif du raffinage du sucre est l'élimination des colorants présent en faible concentration, et ce afin de produire un sucre de bonne couleur et présentant une bonne homogénéité cristallographique [12]. Ce qui facilite la cristallisation de la molécule de saccharose.

Dans l'industrie sucrière, les résines échangeuse d'ions (chlorures) sont largement utilisées pour décolorer les sirops de sucre de canne [13].

**I.2.5. Concentration :**

Avant la cristallisation, le sirop est concentré dans un évaporateur, et les vapeurs issues de ce dernier sont récupérées pour les besoins de chauffage durant le procès.

Le jus est ramené à une température d'ébullition afin d'éliminer l'eau, entraînant ainsi sa concentration sous forme d'un sirop entre 60 et 70 % de saccharose.

Le sirop initialement à environ 58 % de brix se retrouve à la sortie du concentrateur à un brix de 72%.

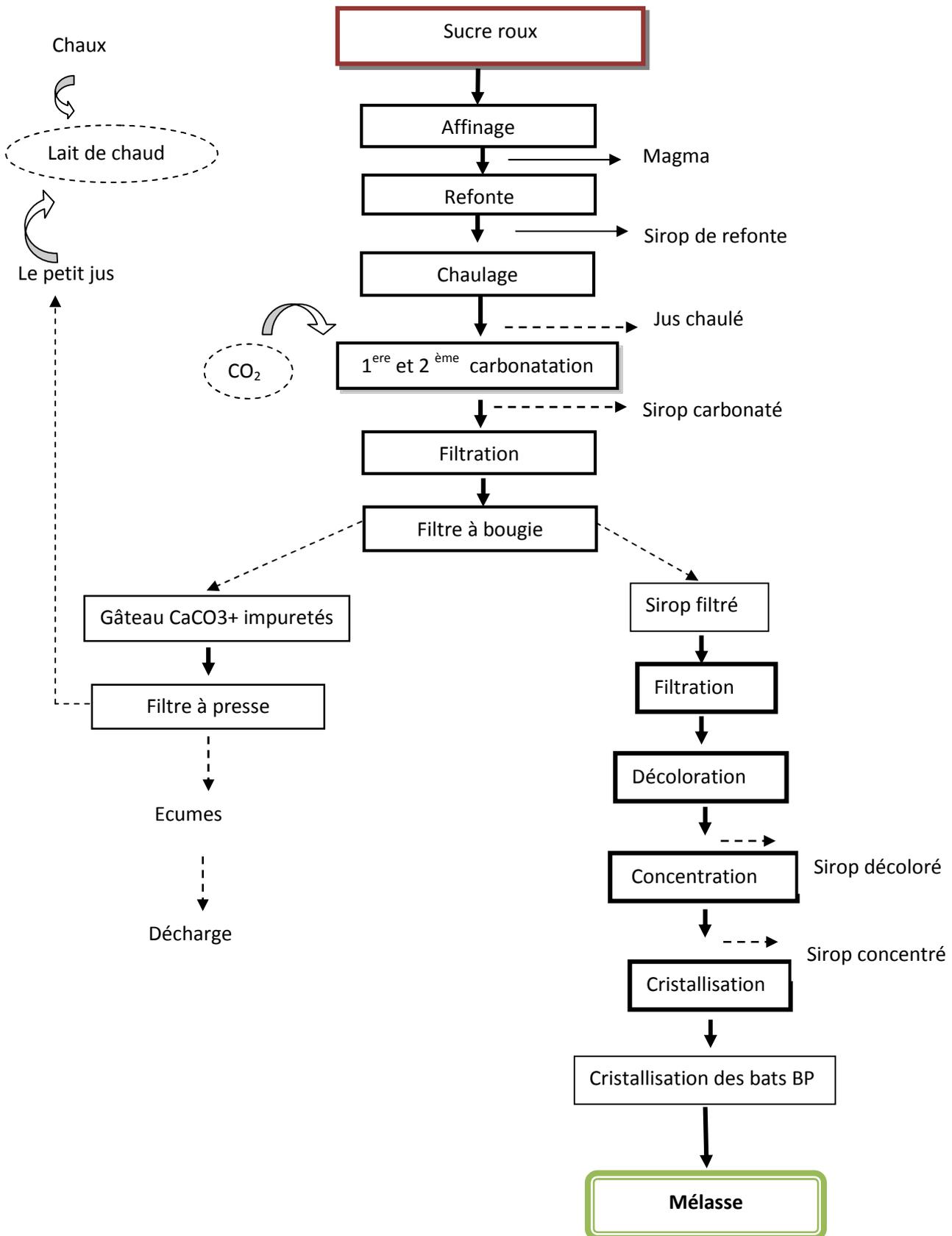
Ce sirop va entrer dans le processus de cristallisation. Pour cela, il est traversé dans une cuve sous vide à une pression d'environ 0,2 bar et maintenu à une température inférieure à 80 °C [14].

A la fin de l'évaporation, le sirop de sucre se caractérise par un taux de pureté de 93%.

**I.2.6. Cristallisation :**

La cristallisation fractionnée est une opération physique qui permet l'extraction et la purification du sucre contenu dans le sirop [15].

Lorsque le sirop est concentré dans la cuite jusqu'à une certaine viscosité, l'introduction d'une semence (cristaux fins) et la baisse de la température (50°C environ), permet d'amorcer la cristallisation par introduction progressive de sirop. Les cristaux fins de la semence absorbent le saccharose et grossissent jusqu'à atteindre un diamètre suffisant puis la cuite passe en coulée [16].



**Figure I.3 :** Organigramme illustrant les étapes de fabrication de la mélasse du CEVITAL [16].

### I.3. Les colorants

#### I.3.1. Définition d'un colorant

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 tableau I.4 [17].

**Tableau I.4 :** les principaux groupements chromophores et auxochromes [17]:

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

#### I.3.2. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur charge en [18] :

- Colorants cationiques ou basiques
- Colorants anioniques regroupant les colorants acides, directs et réactifs
- Colorants non ioniques: colorants dispersifs

Etant donné que cette étude s'intéresse à l'adsorption d'un colorant basique (cationique) et un colorant acide (anionique), on se limitera uniquement à la description de ces derniers.

##### ➤ Les colorants basiques (cationiques)

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [19].

➤ **Colorant acides (anionique)**

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

#### **I.4. Charbons actifs**

##### **I.4.1. Définition :**

On appelle charbons actifs ou charbons activés des charbons doués de propriétés adsorbantes particulières en raison de leur grande porosité.

Il existe deux types de charbons actifs : le charbon actif en poudre qui est surtout utilisé pour la purification des liquides, et le charbon actif en grains plus ou moins réguliers, ou cylindrique obtenus par extrusion d'un mélange de la matière première avec un liant qui peut être une résine organique ou du brai. Les charbons en grains sont utilisés essentiellement pour l'adsorption des gaz et de vapeurs [17].

##### **I.4.2. Préparation du charbon :**

Le charbon est un matériau couteux, il peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Il est obtenu par pyrolyse de différents composés organiques : bois, coques de fruits (noix de coco), noyaux de fruits, bambous, charbon, lignite, tourbe et résidus pétroliers. Les matières premières sont transformées en charbon actif au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation [20].

##### **I.4.2.1. Pyrolyse ou carbonisation :**

La pyrolyse est une dégradation thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1100°C. Sous l'effet de la chaleur, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ..., sont éliminés ce qui conduit à la formation d'un matériau fortement carboné avec une porosité primaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [21].

### **I.4.2.2. Activation**

Les matériaux carbonés issus de la carbonisation ne sont que faiblement poreux. Il est donc nécessaire de leur faire subir une étape d'activation qui va développer leur structure poreuse, d'augmenter l'accessibilité à la structure inerte du matériau de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [22]. Généralement les procédés d'activation utilisés pour la préparation des charbons actifs sont chimiques et physiques.

#### **a) Activation chimique**

La substance carbonée est mélangée avec des réactifs déshydratants et oxydants ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [22].

#### **b) Activation physique**

L'activation physique, nommée aussi activation en phase gazeuse, ou le matériau déjà carbonneux est soumis à un mélange de vapeur d'eau, de  $\text{CO}_2$  et l'air. Une partie est oxydée en CO ou en  $\text{CO}_2$  et le reste devient poreux donc actif [22].

### **I.4.3. Domaine d'utilisation :**

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement ininflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations :

- **Dans les traitements industriels :**

Purification et récupération de produits, adsorption de vapeurs de solvants, décoloration, désodorisation, conditionnement de l'air.

- **Dans les traitements dépolluants :**

Elimination de substances toxiques et surtout traitement des eaux industrielles et des eaux potables.

Une fois saturés, les charbons actifs peuvent être régénérés par des traitements de désorption à la vapeur d'eau et éventuellement réactivés [17].

## **I.5. Adsorption :**

### **I.5.1. Définition générale de l'adsorption**

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par KAYSER en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [23].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) appelées adsorbat se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbat sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant [24].

- **Adsorption physique (ou physisorption)**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [25].

- **Adsorption chimique (ou chimisorption)**

C'est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [25].

**Tableau I.5 :** Caractéristique des deux types d'adsorption [25].

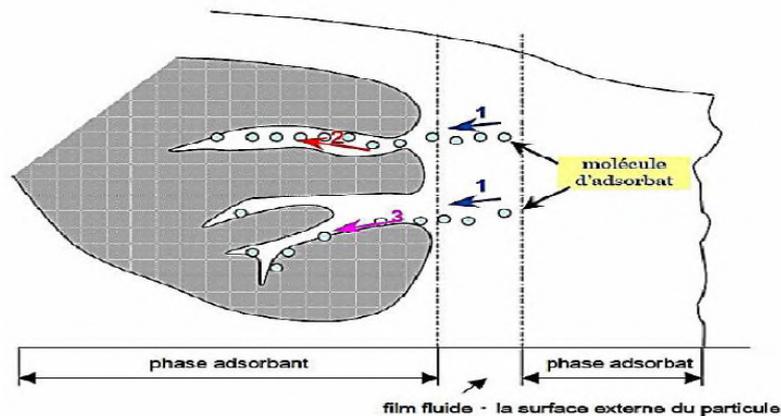
<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
• Chaleur d'adsorption basse.	• Chaleur d'adsorption élevée.
• Non spécifique.	• Très spécifique.
• Formation de monocouche ou de multicouches.	• Formation de monocouche seulement.
• Rapide, réversible.	• Peut être lente et irréversible.
• Pas d'échange d'électrons.	• Formation de liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant par transfert d'électrons.

### **I.5.2. Mécanisme d'adsorption**

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérablement pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimique entre le soluté et l'adsorbant,

d'obtenir la vitesse initial d'adsorption le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

La figure I.4 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 [26].



**Figure I.4 : schéma de mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain: 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface [26].**

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière à lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes :

- le transfert de matière externe qui se fait par diffusion moléculaire à travers la couche limite de fluide présente autour du grain d'adsorbant ;
- le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain ;
- le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans les micropores [26].

### I.5.3. Types d'adsorbants

Plusieurs matériaux sont utilisés en traitement des eaux pour les techniques de l'adsorption :

Il s'agit de produits naturels employés tels que (terre à foulon). Certains adsorbants ont une origine minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice. Les autres sont d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique).

En outre, on distingue cinq grands types d'adsorbants "physique" : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées [27].

#### **I.5.4. Les principaux facteurs influents sur l'adsorption**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

**a) Pour l'adsorbant [28] :**

- la texture (surface spécifique et distribution de la taille des pores) ;
- la nature des groupements fonctionnels qui se trouvent à sa surface.

**b) Pour l'adsorbé [29] :**

- sa taille moléculaire ;
- sa polarité ;
- sa solubilité : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ;
- sa masse moléculaire ;
- la nature des groupements fonctionnels (acide ou basique).

**c) Pour les conditions opératoires [26] :**

- le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé ;
- le pH du milieu ;
- la vitesse d'agitation ;
- la température de la solution ;
- la concentration en adsorbé et en adsorbant.

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

---

Cette étude est subdivisée en deux parties. La première comporte les essais réalisés au niveau de la raffinerie de sucre durant notre période de stage. Les paramètres physico-chimiques couramment effectués au cours du procès de raffinage du sucre ont été suivis. Les méthodes d'analyse et les matériels utilisés sont décrits ci-dessous. Toutefois, seules les analyses effectuées sur la mélasse ont été retenues. Les résultats obtenus au niveau du complexe Cevital sont reportés en annexe 1.

Pour la deuxième partie, qui est effectuée au niveau du laboratoire de l'université, celle-ci porte sur la carbonisation de la mélasse recueillie auprès de Cevital. Le charbon actif fabriqué a été testé sur une application d'élimination de deux colorants textiles (acides et basiques) présents en solution aqueuse et utilisés par l'unité Alfaditex de Remila.

## **II.1. Paramètre physico-chimique étudiés au niveau de la raffinerie Cevital :**

### **II.1.1. Mesure du Brix**

#### **❖ Principe**

La détermination de la teneur massique en matière sèche du sucre ( leBrix ) est réalisée par mesure de l'indice de réfraction au moyen d'un réfractomètre thermostaté à 20 C.

#### **❖ Mode opératoire**

- Peser dans un pot 20g ± 5g de l'échantillon à analyser à l'aide d'une balance de précision ;
- Effectuer une dilution de 1/10 à l'aide d'un dilueur automatique et porter à l'agitation jusqu'à dissolution et homogénéisation du produit ;
- Verser Une quantité de la solution dans le réfractomètre et lire la valeur chiffrée. [10]

#### **❖ Expression des résultats**

$$\text{Brix (\%)} = \text{lecture sur le réfractomètre} \times \text{le facteur de dilution}$$

### **II.1.2. Mesure de la polarité en solution :**

#### **❖ Principe**

la rotation optique d'une solution de sucre déterminé par polarimétrie, est l'effet produit par sa teneur en saccharose optiquement actif (possèdent en moins un carbone asymétrique)

❖ **mode opératoire**

Après avoir filtré la solution précédemment préparée à l'aide d'un filtre PLISSE, verser un certain volume dans le polarimètre et lire la polarisation à l'échelle de 26g. [10]

❖ **Expression des résultats**

$$\text{Polarité (\%)} = K \times \text{lecture au polarimètre} \times \text{le facteur de dilution}$$

Avec :  $k = 0,26$

**II.1.3. Mesure de la pureté**

La pureté est définie par le rapport entre la teneur en saccharose et la teneur en matière sèche (MS) [10]

$$\text{Pureté (\%)} = \frac{\text{Teneur en saccharose}}{\text{Teneur en MS}} \times 100$$

$$\text{Pureté (\%)} = \frac{\text{Polarité}}{\text{Brix}} \times 100$$

**II.1.4. Mesure de la couleur en solution :****a) Des produits intermédiaires (Tableau 3annexe 3)**

La couleur de la solution est déterminée par une mesure de l'absorbance à 420nm. A partir des échantillons prélevés, 50 à 60g de chaque sirop sont pesées, puis des dilutions sont réalisées à l'aide d'un dilueur. (Tableau 4 annexe 3)

Après dilution et agitation, les différents échantillons sont filtrés à travers une membrane filtrante (filtre plissé standard), le filtrat est récupéré et son PH est ajusté à  $7 \pm 0,1$  avec des

solutions de NaOH (0,1) ou d'HCl (0,1). A l'aide d'un spectrophotomètre UV visible, l'absorbance de la solution est mesurée à 420nm dans une cellule de 1cm. [10]

Les résultats sont exprimés selon la relation suivante :

$$\text{Couleur ICUMSA} = \frac{1000 \times A_{420}}{B \times C}$$

**A** : absorbance de la solution à 420 nm ;

**B** : longueur de la cellule en cm ;

**C** : concentration de la solution en g/ml.

## II.2. Matériels et Réactifs

### II. 2.1. Matériels utilisés

- **Tamiseuse** : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'un tamis AFNOR de dimensions 100 µm.
- **Four** : le traitement thermique de la mélasse a été réalisé dans un four de marque CARBOLITE muni d'un système de contrôle de température. Les échantillons ont été introduits dans le four, mis dans des creusets en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant.

### II.2.2. Réactifs

- La mélasse utilisée dans cette étude, nous a été fournie par l'unité de raffinage des sucres CEVITAL de Bejaia (Algérie). La mélasse contient 40 % de matière sèche
- Les colorants utilisés dans notre étude sont le Jaune Or Sandocryl et le Gris Lancron appartenants à la famille des colorants textiles basiques et acides respectivement, ont été fourni par l'Entreprise Algérie Fabrication de Divers Textiles (Alfaditex) de Remila (Bejaia). Les longueurs d'ondes maximales  $\lambda_{\max}$  sont de 438 nm pour le Jaune Or sandocryl et 576 nm pour le Gris Lancron.

### **II.2.3. Préparation et caractérisation physico-chimique des matériaux adsorbants**

10 g de mélasse ont été mises dans un creuset en porcelaine et introduit dans le four chauffé à la température fixe. Une fois carbonisé le charbon actif produit a été caractérisé par les méthodes de microscopie électronique à balayage (MEB) et FTIR dont l'appareillage est disponible dans notre université.

#### **II.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [30].

Les spectres IRTF des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTRI 8400, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage- mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 1 %.

#### **II.2.3.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la morphologie et l'état de surface d'un matériau. Elle fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié [31].

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un microscope de type Quanta 200. Les échantillons sont préparés en déposant la poudre sur une pastille recouverte d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive.

### **II.3. Application de la mélasse carbonisée ou charbon actif(CA) dans l'adsorption des colorants textiles**

Les échantillons de mélasse traitées au four sont notés CA(T°C) suivi de la température de chauffage. Le matériau de CA obtenu a été testé sur les deux colorants acide et basique.

#### **II.3.1. Paramètres étudiés**

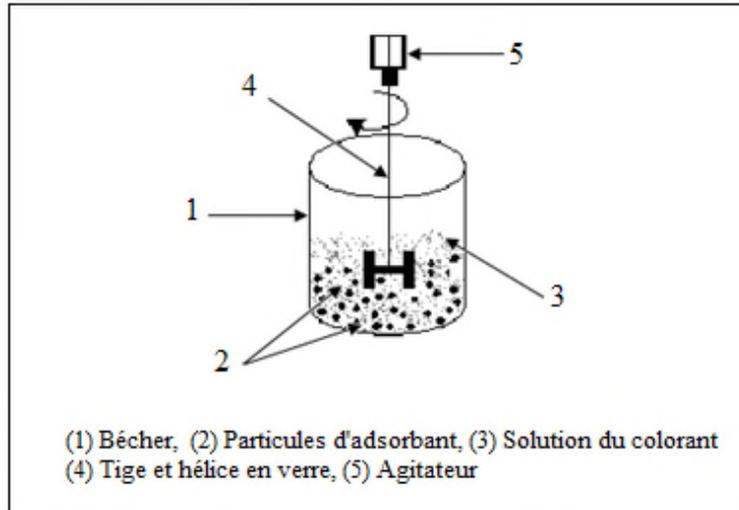
L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption des deux colorants vis-à-vis de CA a été présentée. Les paramètres étudiés sont :

- La concentration initiale du colorant et le temps de contact ;
- La température de travail ;
- La vitesse d'agitation de la suspension ;

#### **II.3.2. Protocole expérimental**

Toutes les expériences, quel que soit le paramètre étudié, ont été réalisées dans un réacteur batch agité, figure II.5, en mettant en contact une masse  $m$  (g) de CA(T°C) avec 50ml d'une solution de colorant de concentration  $C_i = 30$ (mg/l) portée préalablement à des valeurs de température et de pH de l'eau distillée. Ce mélange hétérogène a été soumis à une agitation mécanique fixe à l'air libre et protégé de la lumière par du papier aluminium afin d'éviter la décomposition des colorants.

Après un temps d'agitation donné, les échantillons ont été filtrés et la concentration résiduelle de colorant a été mesurée à la longueur d'onde maximale. Les résultats ont été obtenus, sur un spectrophotomètre UV-Visible, après établissement d'une courbe d'étalonnage.



**Fig. II.5 :** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les opérations d'adsorption.

### II.3.3. Méthode de dosage

Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV-Visible à doubles faisceaux de marque OPTIZEN 3220 UV piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques.

Les échantillons ont été analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le  $\lambda_{\max}$  a été 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.

### II.3.4. Préparation des solutions étalons

A partir de la solution mère du colorant textile de concentration 1 g/l, a été préparé puis une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie. Une droite d'étalonnage représentant la densité optique en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert a été établie.

### II.3.5. Calcul des quantités adsorbées ( $q_t$ )

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), est exprimée par:

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II.1})$$

$C_i$  : Concentration initiale du colorant (mg/l);

$C_t$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/l);

$m$  : Masse de solide (g);

$V$  : Volume de la solution (ml).

### II.3.6. Détermination du taux d'élimination du colorant (% élim)

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant  $t$  fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\% \text{ élim} = \left( \frac{C_i - C_e}{C_i} \right) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où :

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

## II.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. L'adsorption d'un soluté sur un solide en solution aqueuse est un phénomène dont les cinétiques sont souvent complexes. En fait, la vitesse d'adsorption est fortement influencée par plusieurs paramètres, liés à l'état du solide ainsi que les conditions opératoires dans lesquelles se déroule le processus. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes batch permet d'identifier l'étape ou les étapes limitantes, ensuite de choisir un modèle approprié à la description de la cinétique.

La littérature fournit plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire [32].

### II.4.1. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [33] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II.3})$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé et entre 0 et  $q_t$  pour les quantités adsorbées, conduit à :

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

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du premier ordre en  $\text{min}^{-1}$  ;

t : Temps de contact en min ;

$q_e$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g ;

$q_t$  : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être calculées en portant graphiquement  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t.

### II.4.2. Modèle cinétique du second ordre

La cinétique d'adsorption peut également, suivre un modèle cinétique du second ordre exprimé par la formule suivante [33, 34] :

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

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbant-adsorbé et entre 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (\text{II.6})$$

L'équation (II.6) peut être réarrangée pour donner la forme linéaire suivante :

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

Avec :

$k_2$  : Constante de vitesse du second ordre en  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de  $t/q_e$  en fonction de t conduit à une droite de pente  $1/q_e$  et d'ordonnée à l'origine  $1/k_2 \cdot q_e^2$ , permettant d'accéder à la constante de vitesse  $k_2$ .

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

---

L'objectif du premier volet de ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de colorant textile Jaune Or Sandocryl et le Gris Lancron sur le charbon actif obtenu par traitement thermique au four ainsi que la modélisation de la cinétique de l'adsorption.

Le deuxième volet consiste à la caractérisation par la technique de spectroscopie IRTF et MEB des adsorbants traités au four dans l'intervalle de températures 300-500 °C et ce afin de pouvoir donner une explication au phénomène d'adsorption des deux colorants vu précédemment.

### III.1. Etude de l'adsorption du colorant basique (Jaune or Syndocryl) et acide (Gris Lancron)

#### III.1.1 Influence de la température de chauffage au four

**Tableau III.6** : Influence de la température de chauffage au four.

Température du four (°C)	250	300	350	400	500
% élimination (colorant basique)	48.8	83.05	47	41.38	21.94
% élimination (colorant acide)	12.4	14.14	19.85	23	79.2

On observe que le traitement thermique au four développe chez le matériau plusieurs types de sites actifs. Les résultats du tableau III.6 montrent que le matériau traité a tendance à éliminer le colorant basique à faible température. En effet, à 300°C le matériau est au maximum de taux d'élimination (83 %). Ce dernier diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui implique que le nombre croissant de sites acides développés par la chaleur du four ont tendance à diminuer au-delà de 300 °C.

Pour le cas du colorant acide, l'évolution du taux d'élimination n'est pas de même tendance. En effet, les sites basiques se développent à haute température du four. Les résultats montrent que le traitement thermique au four à 500 °C donne de meilleurs résultats.

Les résultats du tableau nous laissent dire que le traitement thermique au four pourrait développer les sites acides à une température à 300 °C et des sites basiques à partir de la température de 500 °C.

### III.1.2. Influence de la vitesse d'agitation

**Tableau III.7** : Influence de la vitesse d'agitation.

Nombre de trs/min	200	250	300	350	400
% élim	86,83	90,94	90,17	89,23	87,09

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus mettant en jeu un transfert de matière. L'agitation a pour effet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, favorisant ainsi l'adsorption du colorant.

Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité du colorant adsorbée, on a mis en contact des solutions de colorant à une concentration initiale de 30 mg/l avec une masse de 0,3g d'adsorbant à une température ambiante ( $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La vitesse d'agitation a été variée de 200 à 400 trs/min.

D'après le tableau III.7 les quantités de colorant adsorbées sont maximales pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min car le taux d'élimination croit entre 200 et 250 tr/min et au de la sa valeur reste stable, pour la suite de notre travail la vitesse d'agitation a été fixé a 250 trs/min.

### III.1.3. Influence du temps de contact et de la masse de charbon

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par les deux adsorbants est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les résultats obtenus sont regroupés dans la figures (III.6), qui illustre l'évolution de la quantité du colorant adsorbée sur CA300 et CA500 respectivement, en fonction du temps et de vérifier ensuite l'ordre de la cinétique d'adsorption des deux colorants sur les deux matériaux..

**Tableau III.8** : Influence du temps de contact et de la masse de CA sur l'adsorption de colorant basique et acide.

Temps (min)	10	20	30	40	50	60	90	120
Taux d'élim <sub>CA300{0.2}</sub> (%)	80,26	84,21	88,77	87,10	83,07	81,84	78,33	84,38
Taux d'élim <sub>CA300 {0.3}</sub> (%)	88,20	89,74	87,52	89,65	88,46	86,41	89,65	84,44
Taux d'élim <sub>CA300{0.4}</sub> (%)	83,67	90,59	80,08	87,17	90,42	88,20	80,08	88,29
Taux d'élim <sub>CA500{0.3}</sub> (%)	92,22	91,77	94,66	94,44	96,44	93,33	95,55	95,33

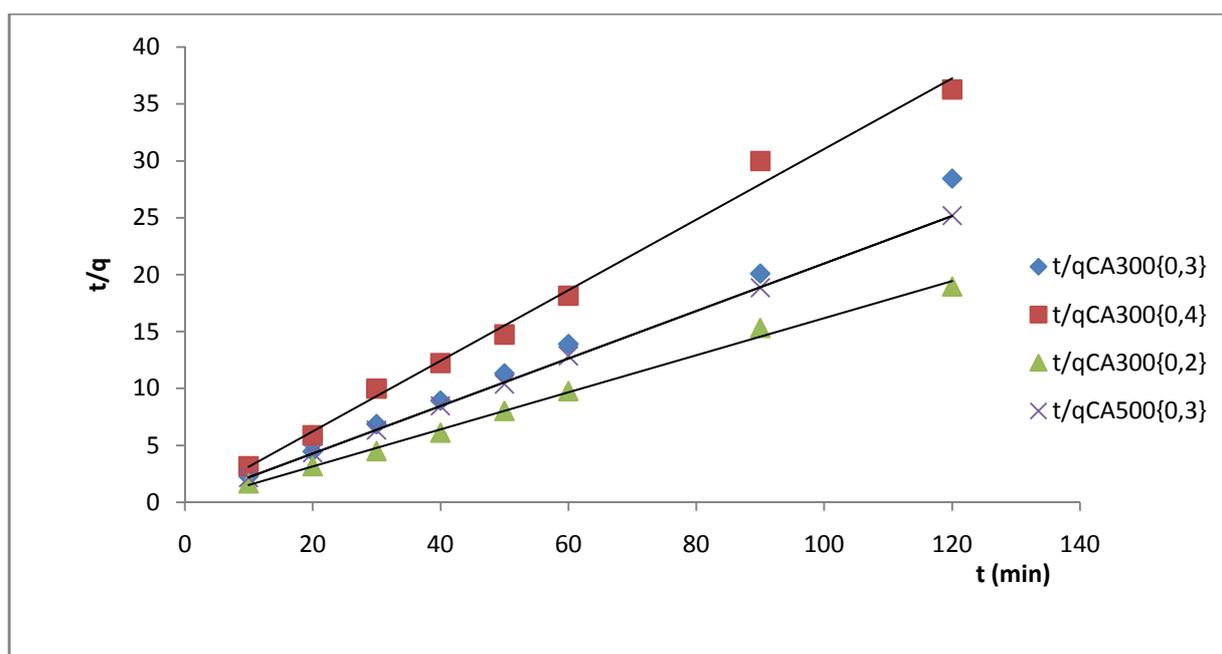
Les résultats du tableau III.8 montrent des taux de décoloration élevés dès les premiers temps de contact (colorants –adsorbant). Ceci implique que les sites d'adsorption sont localisés à la surface des matériaux et les sites sont saturés dès les premiers instants de contact les sites sont

### III.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixée par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. Cette dernière peut être régie par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente.

Pour connaître le mécanisme d'adsorption régissant la cinétique du processus d'adsorption, des régressions entre les quantités adsorbées et le temps sont établies. Trois modèles (pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire) peuvent décrire ce type d'adsorption. Le modèle cinétique le plus probable qui pourrait décrire le modèle de cette étude serait le second ordre. C'est celui choisi pour l'exposer dans ce mémoire. Toutefois, le coefficient de régression ( $R^2$ ) régression a été déterminé afin de vérifier la validité des modèles.

L'étude de la cinétique du deuxième ordre est définie par la linéarité des courbes  $t/q_t$  en fonction du temps. Les résultats pour les différentes masses sont tracés sur la figure III.6.



**Figure III.6:** Représentation graphique selon le modèle du second ordre pour les différents rapports massiques et charbon.

Les courbes représentant l'équation  $t/q = f(t)$  sont toute linéaires. Ce qui implique que le modèle cinétique d'adsorption des deux colorants par les deux adsorbants est régit par le modèle cinétique de second ordre.

L'ensemble des courbes  $t/q$  en fonction du temps figures III.6 sont des droites. La pente de ces droites nous permet de déduire la constante de vitesse ( $k_2$ ) de second ordre. Les résultats obtenus pour différentes concentrations initiales sont regroupées dans le tableau III.8.

**Tableau III.9 :** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) du colorant sur les deux adsorbants.

Adsorbant	Equation de la droite	$q_{e.cal}$	$q_{e.exp}$ (mg/g)	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$
CA300{0.2}	$t/q=0,162*t-0,112$	6,26	6,17	-0,234	0,996
CA300 {0.3}	$t/q=0,234*t-0,291$	4,4	4,27	-0,188	0,996
CA300{0.4}	$t/q=0,31*t$	3,22	3,22	0	0,992
CA500{0.3}	$t/q=0,208*t+0,11$	4,71	4,8	0,393	0,999

D'après les résultats mentionnés sur le tableau (III.8), on remarque que le modèle cinétique de second ordre décrit de manière très favorable le processus d'adsorption pour les deux adsorbants, avec des valeurs de  $q_e$  calculés et expérimentales très proches l'une de l'autre. Des résultats semblables ont été observés dans certains travaux rapportés par la littérature. [35] [36].

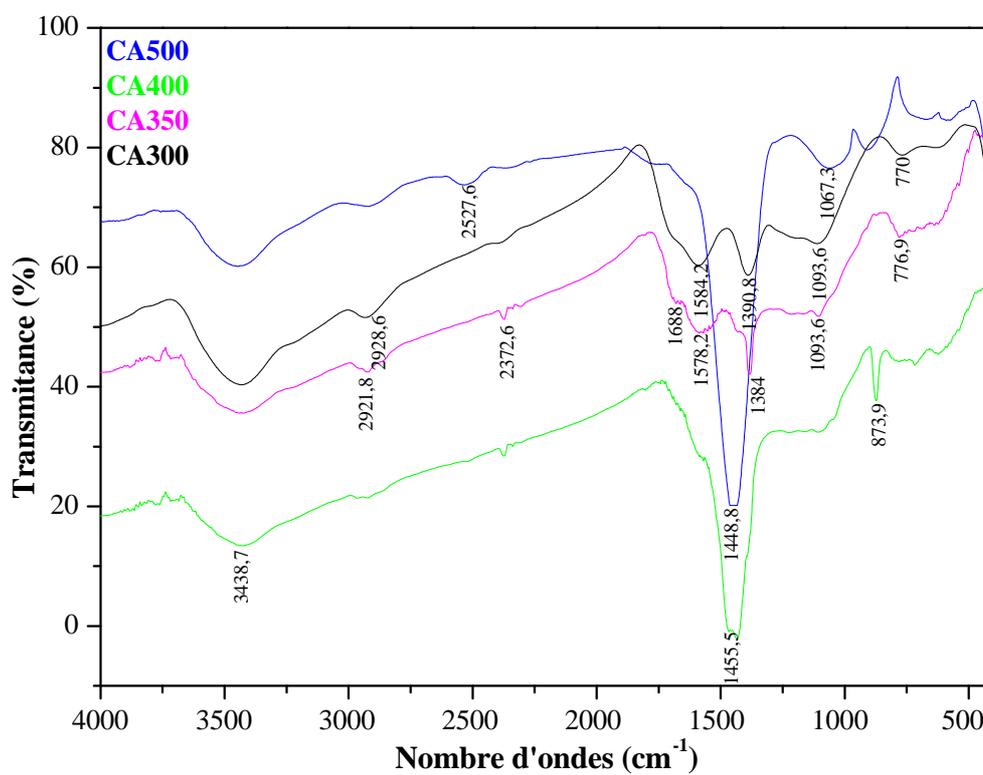
Par ailleurs on observe que la constante de vitesse de deuxième ordre  $k_2$  est négative pour les charbons CA300 {0.2} et CA300 {0.3}. Ceci implique que l'équilibre d'adsorption est rapidement atteint. C'est le phénomène inverse (de désorption) qui est entrainé de se produire. En effet, comme il a été vu plus haut, les sites d'adsorption sont facilement accessibles par le soluté et l'équilibre est rapidement atteint pendant la dixième première minute du contact solide-solution. En effet, une durée de contact prolongée au-delà de cette durée d'équilibre pourrait nuire au phénomène d'adsorption.

### **III.3. Caractérisation physico-chimique des deux adsorbants utilisés CA(300) et CA(500)**

Les échantillons de mélasse traités au four à 300 °C ; CA(300) et à 500 °C ; CA(500) sont caractérisés par les méthodes infrarouge et MEB.

#### **III.3.1- Analyse par spectroscopie IRTF**

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes dans l'adsorbant préparé, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier où nous avons fait une comparaison entre les spectres de CA300, CA350, CA400 et CA500 et suivi les changements opérés au sein du matériau et provoqué par la chaleur du four. Les résultats sont mentionnées dans la figure III.7.



**Figure III.7 :** Spectres IRTF des charbons actifs à des différentes températures.

Les pics apparaissant dans les spectres sont récapitulés dans le tableau III.9 avec l'indexation correspondante [35].

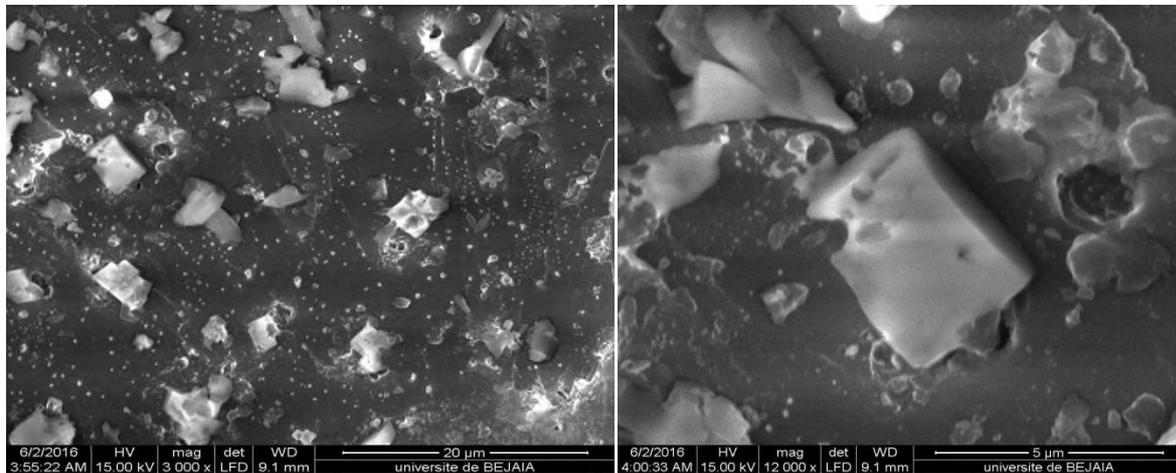
**Tableau III.10** : Résultats de l'analyse IR du charbon actif [35].

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution
873 $\text{cm}^{-1}$	C-H des cycles aromatique (avec les différents degrés de substitutions)
1060-1093 $\text{cm}^{-1}$	Vibration de S=O des groupements sulfates
1384 $\text{cm}^{-1}$	Vibration de déformation de C-H des groupe aliphatique et des cycles aromatiques (groupes méthyle, méthylène et methoxy)
1448-1455 $\text{cm}^{-1}$	C=C des cycles aromatique
1578 $\text{cm}^{-1}$	C-H des cycles aromatiques
1688 $\text{cm}^{-1}$	Vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau d'hydratation
2921 $\text{cm}^{-1}$	Vibrations d'élongation symétriques et asymétrique des groupements méthyle des polysaccharide (cellulose et hemicellulose)
3428 $\text{cm}^{-1}$	Vibrations d'élongation des groupements OH des groupement carbonyles (acides, eau..)

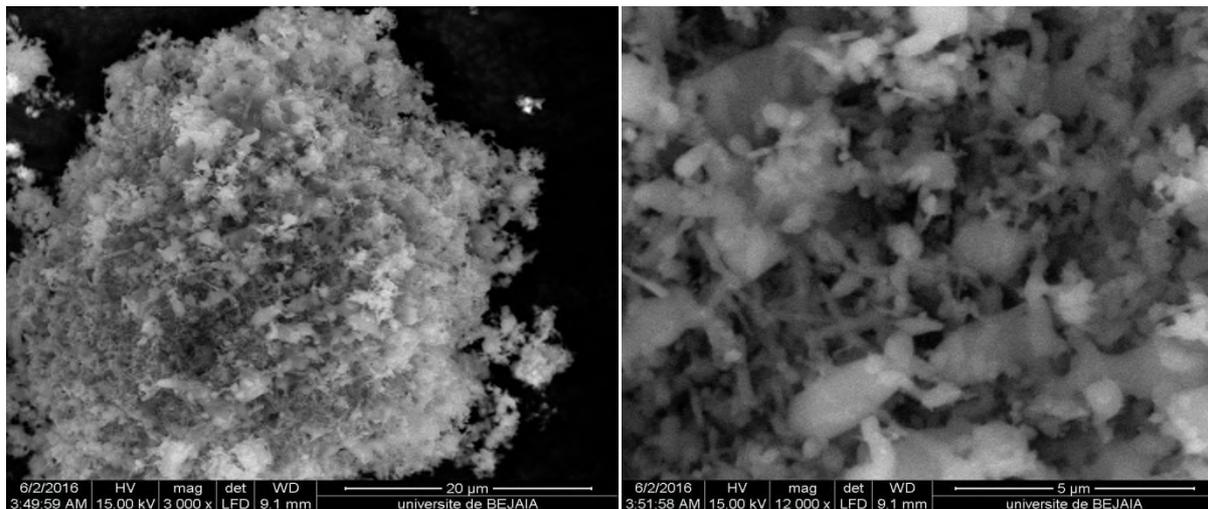
Les spectres de la figure III.7 montrent que des pics s'attenuent avec le traitement thermique subi par le matériau. En effet, on observe que les pics à 1384  $\text{cm}^{-1}$ , à 873  $\text{cm}^{-1}$ , à 1578, à 2992  $\text{cm}^{-1}$  à 3438  $\text{cm}^{-1}$  diminuent de volume et parfois disparaissent totalement. Ces changements sont provoqués par le traitement thermique au four.

### III.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie extérieure des deux matériaux. Les images obtenues sont représentées sur les figures (III.8) et (III.9).



**Figure III.8 :** Observations microscopiques par MEB de la mélasse traitée à 300 °C (CA300).



**Figure III.9 :** Observations microscopiques par MEB de la mélasse traitée à 500 °C (CA500).

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que la structure poreuse du charbon CA500 est bien développée comparativement à la micrographie du charbon CA300. Des cavités à large pores sont nettement visibles dans la micrographie du CA500 avec 5 μm de grossissement. En effet des composé polycycliques avec de large molécules quittent la structure durant la carbonisation sous l'effet de la température et laisse un matériau avec une structure poreuse [35 ].

## **Conclusion générale**

---

Au cours de l'élaboration de notre étude, nous avons préparé un charbon actif à base de déchet de mélasse par carbonisation au four à four réglé à 300 °C puis à 500 °C. Ensuite, on a fait une application de ce charbon actif dans l'adsorption d'un colorant basique (Jaune Or syndocryl) et d'un colorant acide (Gris Lancron) présent en milieu aqueux et utilisé dans l'industrie textile. . Ces deux colorants peuvent se retrouver dans les eaux résiduelles de teinturerie et qui sont par ailleurs des substances polluantes. Les interactions entre les différents paramètres physico-chimiques régissant les lois d'adsorption sont modélisées par la loi cinétique de second ordre.

Les résultats de l'étude ont montrés qu'il y a une influence de divers paramètres sur le processus d'adsorption tels que : la température de chauffage au four, le temps de contact et la masse du charbon et la vitesse d'agitation.

Aussi on a observé que

- la quantité de colorant adsorbée par le charbon actif, montre est élevée dès les premiers temps de contact colorants –adsorbant.
- les quantités de colorant adsorbées sont maximales pour une vitesse d'agitation de 250 tr/min avec des taux d'élimination maximums entre 200 et 250 tr/min et au delà de cette vitesse sa valeur reste stable.
- On conclut que notre charbon actif fabriqué à base de mélasse est un matériau adsorbant aussi bien des colorants acides que des colorants basiques.

### En perspectives

Plusieurs paramètres régissant le processus d'adsorption plus particulièrement la concentration initiale en colorant et la température du milieu, restent encore à étudier.

## **Références bibliographiques**

---

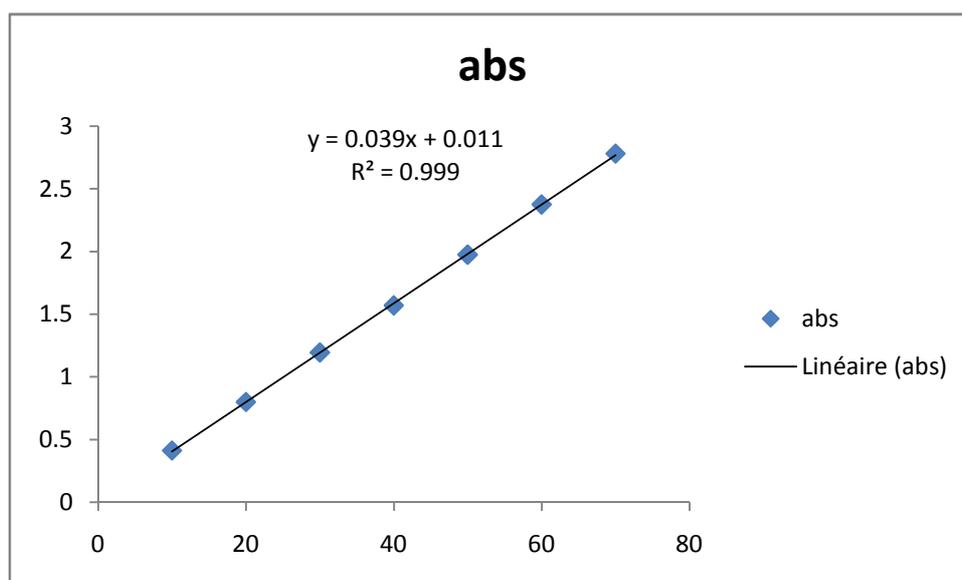
- 
- [1] GUENDOOUZ S. « biosorption des colorants textiles, Ecarlate BNLE et Vert Cibaron par la biomasse sèche de lentilles d'eau », thèse doctorat, Université de Annaba, (2014) 8-9.
- [2] AARFANE A., SALHI A., EL KRATI M., TAHIRI S., MONKADE M., LHADI E.K et BENSITEL M. « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers », JMES 5 (6) (2014) 1927-1928.
- [3] SEKIRIFA M. L ; thèse doctorat. « Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux », Université BADJI MOKHTAR, ANNABA, (2012).
- [4] HUGOT E; Handbook of Cane Sugar Engineering. Ed. Elsevier Science Publishing Company Pub. Co. New York, USA. (1986) 1185.
- [5] MATHLOUTHI M., BARBARA. R ; Chapitre 9 sucrerie de canne, dossier CEDUS avec la collaboration de l'université de Reims, (2004) 7.
- [6] DECLoux .M ., TATOUD .L et MESSAD.A. Rétention des impuretés de refonte de sucre roux de canne par filtration tangentielle. Association A VH ,6<sup>ème</sup> symposium, Reims, (1999) 58-63.
- [7] RACHEDI. N .Procédés de transformation dans la raffinerie de CEVITAL SPA. Rapport de formation, (2002) 1-30.
- [8] HUGOT .E . La sucrerie de canne : carbonatation. Lavoisier, Tec &Doc, 3<sup>ème</sup> édition, (1987) 375.
- [9] BURZAWA E. « Rappel des bases de l'épuration calco-carbonique ». Association A VH, 6<sup>ème</sup> symposium, Reims, (1999) 10.
- [10] AFISUC. Association pour la formation et le perfectionnement dans les industries sucrières. Epuration (EAO) Cristal 1 (F461), (2002) 9-15.
- [11] ELLIS. B. Modeling of Cane Sugar Colorant Removal in packed, exchange Columns and an Investigation into Pretreatment Methods, Louisiana State University. Master of science.(2004). 249
- [12] THEOLEYRE M.A., CARTIER S et DECLoux M. « Couplage de la décoloration et de la nano filtration des éluants de régénération en raffinerie de canne». Association AVH, 6<sup>ème</sup> Symposium, Reims, (1999) 4.
- [13] DILMI.B. A. Les constituants alimentaires et leur rapport avec la santé. Ed. Office des Publications Universitaires, Alger , (1998) 272 .
- [14] DECLoux .M .Procédés de transformation en sucrerie (partie 2). Dans : Techniques

- de l'ingénieur, traité Agroalimentaire (F 6 151), (2003) 16.
- [15] CARTIER.S. « Sucrose recovery in new refinery :comparison between crystallization and chromatographic operations».Publication of technical and proceeding, fifty-eight annual meeting, Sugar Industry Technologists, Estoril, Portugal, (1999) 171-193.
- [16] Fiche produit Mélasse de sucre de canne. IS 2200\7. CEVITAL, (2010).
- [17] PERRIN R., SCHARFEEN J. Chimie industrielle, 2<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, (1997) 661-678.
- [18] BOUKERROUI. A. « Élimination d'un colorant syndocryl bleu brle par une terre décolorante usée régénérée ». Thèse de doctorat, ES-Science USTO Oran, (2002) 128.
- [19] LAMRI.N. « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption ». mémoire magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, (2010) 11.
- [20] KROU N.J « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques », thèse de Doctorat, Université de Toulouse, pp 29-30, (2010) .
- [21] BOUMAZA. S. « Optimisation et Modélisation de la fabrication du charbon actif Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse », mémoire magister en chimie, Université de Houari Boumediene, (2011) 22-23.
- [22] EDLINE F.« l'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie ». Ed. Cebedoc SRPL,Liège (1992).
- [23] ROLANDO M.A., ROQUE.M. « Adsorption and diffusion in nanoporous materials », Edition CRC Press, Taylor et Francis Group (2007).
- [24] REUNGOAT. « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », thèse doctorat, Université de Toulouse , (2007).
- [25] KOLLER. Génie Chimique, Aide mémoire 3<sup>ème</sup> édition, Paris, (2010) 397-399.
- [26] BOUNOURI Y . « Contribution à l'étude de l'adsorption d'un colorant textile basique par un complexe argile-oxyde métallique, modélisation par la méthode des plans d'expériences ». mémoire de Magister, Université de Bejaia, (2014).
- [27] MOREAU S. « L'adsorption et l'environnement ». ENS,( 2003).
- [28] TALIDI A. « Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la Pyrophyllite traitée et non traitée », Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Agdal Rabat Maroc (2006).
- [29] SALAM I.I., BANDOZ.T.J. « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon », Journal of Colloid and Interface Science 264 (2005) 37-312.
- [30] M. HESSE., H. MEIER et B. ZEEH.« Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).
- [31] C. LE GRESSUS. «Microscopie électronique à balayage», Technique de l'Ingénieur 865.
- [32] Y. S. HO., J. C.Y. NG et MCKAY.G.« Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review », Separation and purification methods 29 (2000) 189-232.
- [33] Y. S. HO., MCKAY., G. « Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood», Process safety and environmental protection 76 (1998) 183-191 .

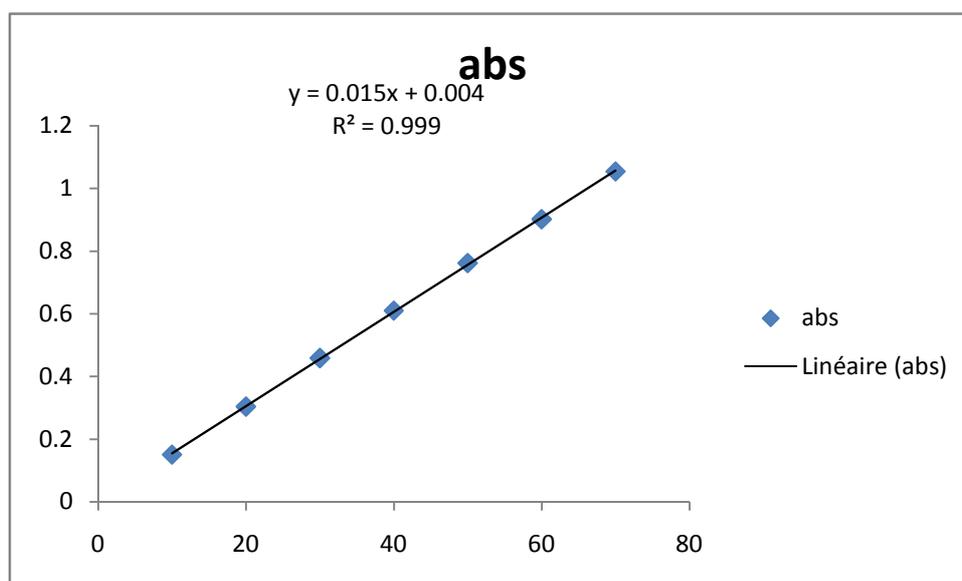
- [34] Y. S. HO. « Review of second-order models for adsorption systems », Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 681–689.
- [35] KACHA S., KUMAR DJ. « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », LM SR, Université Djilali Liabes, Sidi Bel Abbes, Revue des sciences de l'eau 24 (2) (2011) 131-144 .
- [36] BENGUELLA B., YACOUTA N.A ; Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin, LM SR, Université de Tlemcen, C.R Chimie 12 (2009) 762-771
- [37] CHITOUR .C.E. « Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)

## **ANNEXES**

---



**Figure 1:** exemple de courbe d'étalonnage du colorant basique (jaune or syndocryl)



**Figure 2:** exemple decourbe d'étalonnage du colorant acide (Gris Lancron)

## Appareillage, matériel et réactif utilisés

**Tableau I** : Matériels et solutions utilisés au niveau du laboratoire de la raffinerie

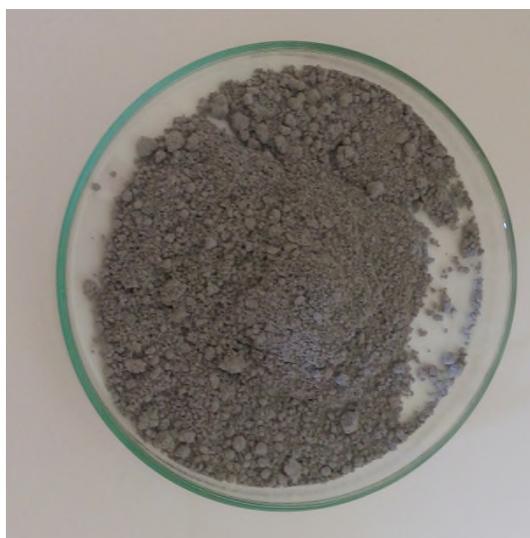
<b>Appareillage et matériels utilisés</b>
Dilueur automatique mené d'une balance de précision
Agitateur
Polarimètre
Réfractomètre
Spectrophotomètre
Ph mètre
Filtre 45 $\mu\text{m}$
Ordinateurs menés du pro-logiciel « CLEOPATRE »
Des pots en plastique de 500 ml
<b>Les solutions</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• HCl à 0,1 N</li> <li>• NaOH à 0,1 N</li> <li>• Eau distillé.</li> </ul>

**Tableau 2** : Matériels et solutions utilisés au niveau du laboratoire de notre université

<b>Appareillage et matériels utilisés</b>
Fiole jaugée 250 ml
Fiole jaugée 100 ml
Fiole jaugée 50 ml
Agitateur magnétique
Becher 50 ml
Pipette
Papier aluminium
Plaque chauffante
Thermomètre
Spectrophotomètre UV-Visible
Filtre 45 $\mu\text{m}$
<b>Les solutions</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eau distillé.</li> </ul>



**Figure 1:** la mélasse



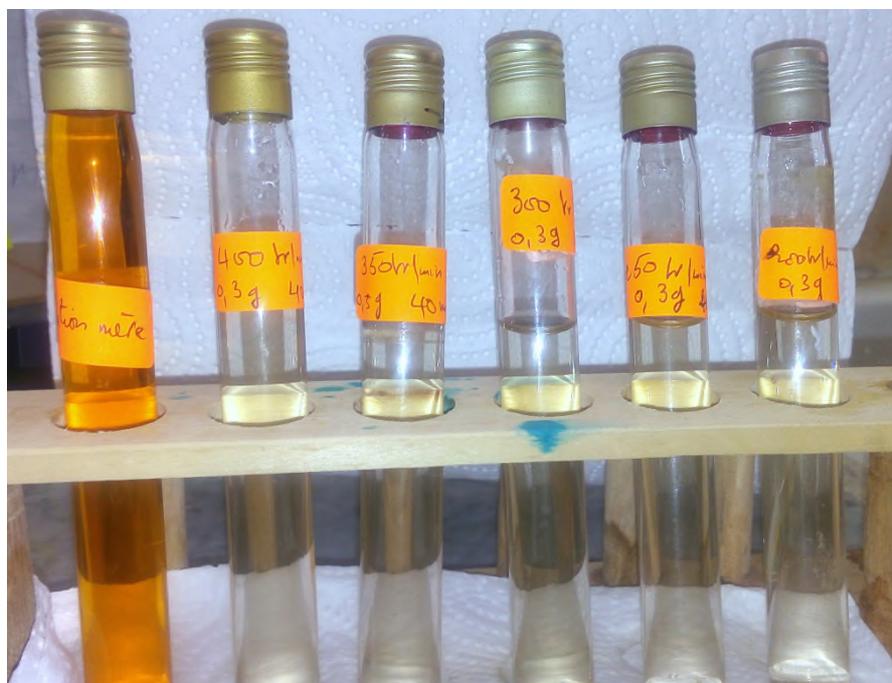
**Figure 2:** charbon actif à 500°C



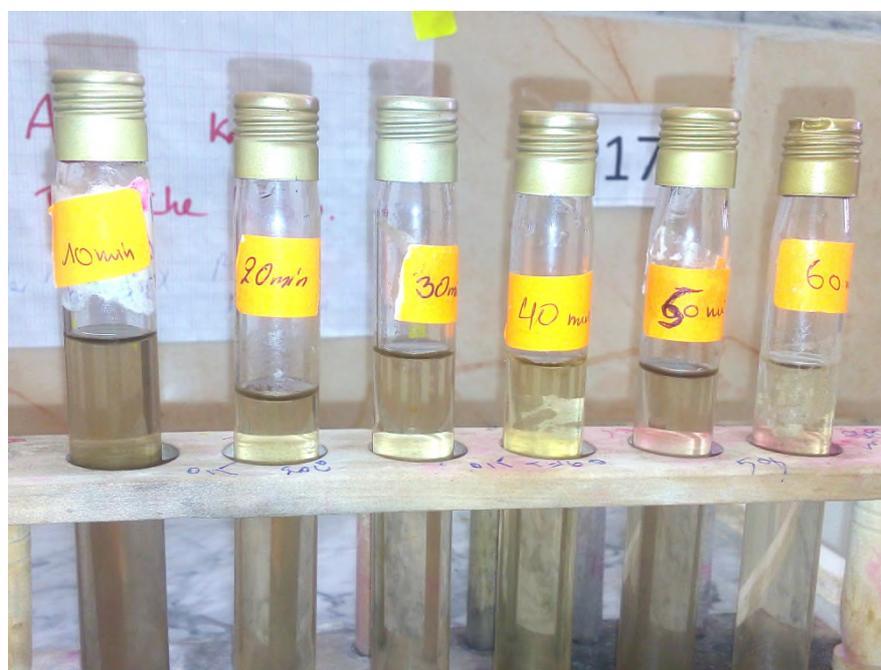
**Figure 3:** charbon actif à 300°C



**Figure 4:** Influence de la température de chauffage au four pour le colorant acide (Gris Lancron)



**Figure 5:** influence de la vitesse d'agitation du colorant basique(Jaune Or Syndocryl)



**Figure 6:** influence du temps de contact et de la masse de CA sur l'adsorption de colorant acide (Gris Loncran)

**Tableau 3** : Les différentes analyses effectuées au cours du stage pratique et les types de produits analysés Au sein de la raffinerie de CEVITAL

Type d'analyse		Brix	Polarisation	Pureté	Couleur	Alcalinité	PH
Type de	Produit						
Matières premières	Sucre roux	+	+	-	+	-	-
Produits intermédiaires	Magma	+	+	+	+	-	-
	Sirop de refonte	+	+	+	+	-	-
	Jus chaulé	+	+	+		+	+
	Sirop filtré	+	+	+	+	-	+
	Sirop décoloré	+	+	+	+	-	+
	Sirop concentré	+	+	+	+	-	+
	Liqueur standard 1	+	+	+	+	-	-
	Liqueur standard 2	+	+	+	+	-	-
	Liqueur standard 3	+	+	+	+	-	-
	Liqueur standard A	+	+	+	+	-	-
	Mélasse	+	+	+	-	-	-
Produit fini	Sucre blanc	-	+	+	+	-	-

**Tableau 4 : les différents produits et les dilutions correspondantes**

<b>Produits</b>	<b>Dilutions</b>
Magma	1/5
Sirop de refonte	1/5
Sirop filtré	1/5
Sirop décoloré	1/5
Sirop concentré	1/5
Liqueur standard 1	1/5
Liqueur standard 2	1/5
Liqueur standard 3	1/5
Liqueur standard A	1/10
Mélasse	1/10

## Résumé

La présente étude porte sur l'élaboration d'un matériau adsorbant à base d'un produit agro-alimentaire issue du raffinage du sucre roux « la mélasse » dans le traitement des effluents liquides. La mélasse d'abord transformé en charbon actif par carbonisation à des températures qui varient entre 300 et 500°C en vue d'améliorer des capacités absorbatives. Pour une meilleure orientation de ces utilisations, la caractérisation de celui-ci s'est avérée primordiale. Des essais physico-chimiques sont réalisés en utilisant la spectroscopie IRTF et la microscopie électronique à balayage (MEB). En vue de tester les performances du charbon actif par carbonisation, deux polluants dangereux sont étudiés, les colorants textiles acides (Gris Lancran) et basiques (Or Jaune Syndocryl). Les résultats expérimentaux montrent que le charbon actif présente un intéressant pouvoir adsorbant qui l'habilite à être aussi performant que les charbons actifs commerciaux et le prédispose à la dépollution des effluents liquides industriels.

**Mot clés :** la mélasse, charbon actif, caractérisation, adsorption. Colorant acide, colorant basique.

## Abstract

This study focuses on the development of an adsorbent material based on food product resulting of the refining of raw sugar "molasses" in the treatment of liquid effluents. First, molasses turned into charcoal by carbonization at temperatures ranging between 300 and 500 ° C to improve the absorptive capacity. For better orientation of these uses, the characterization of it proved crucial. Physico-chemical tests are performed using FTIR spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). In order to test the performance of our activated carbon by carbonization, two hazardous pollutants are studied, the textile dyes acids (Grey Lancran) and basic (Yellow Gold Syndocryl). Experimental results show that the activated carbon has an interest adsorbent power allowing him to be as efficient as the commercial activated carbon and predisposes to the decontamination of industrial liquid effluents.

**Key words:** molasses, activated carbon, characterization, adsorption, acid dye, basic dye.