

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA



Faculté de Technologie

Département de chimie industrielle

Mémoire Pour L'obtention Du Diplôme De Master

OPTION : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

Thème

*Etude comparative de l'adsorption du bleu méthylène et
du vert malachite sur le charbon actif et le marc du café*

Réalisé par :

M^{elle}. MAZARI Samira

Encadré par :

Dr. BENMAAMAR Zoubir

Promotion 2012-2013

Résumé

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الامتزاز الأزرق الميثيلين و الأخضر الملاكيث على الفحم المنشط وعلى بقايا القهوة.

لقد أظهرت الدراسة المقارنة للامتزاز بين الفحم المنشط و بقايا القهوة , لتركيز أولي 5 ملغم/لتر مع معدل امتزاز لبقايا القهوة يساوي على التوالي 84 % و 77% بالنسبة للأزرق الميثيلين و الأخضر الملاكيث و معدل الامتزاز على الفحم المنشط يساوي على التوالي 98 % و 70% بالنسبة للأزرق الميثيلين و الأخضر الملاكيث.

دراسة النتائج الامتزاز تبين ان الامتزاز يعتمد بشكل كبير على بنية الممتزات و الانجذاب بين الماص و الممتز.

نموذج فروندليش أعطى نتائج جيدة بالنسبة للصيغان على الممتزان.

الكلمات الرئيسية . صبغ, امتزاز, الفحم المنشط.

RESUME

L'objectif de notre travail est l'étudier de l'adsorption de deux colorants (BM et VM) sur le charbon actif et le marc du café.

L'étude comparative de l'adsorption entre un marc du café et le charbon actif commerciale montre des résultats satisfaisante avec des taux d'adsorption importante, pour une concentration initiale du colorants $C_0 = 5 \text{ mg/l}$.

En effet les taux d'adsorption sur le marc du café sont respectivement égale à 78 % et 86 % pour le bleu méthylène et vert malachite et les taux d'adsorption sur le charbon actif sont respectivement égale à 96.5 % et 70% pour le bleu méthylène et vert malachite. L'adsorption dépend fortement de la structure d'adsorbant et de l'affinité adsorbant-adsorbat.

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées selon les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Mots clés : colorant, charbon actif, adsorption.

Résumé

ABSTRACT

The objective of this study is the adsorption of two dyes on the activated carbon and the coffee grounds.

The comparative study of the adsorption between coffee grounds and commercial activated carbon shows satisfactory results with high adsorption rate for an initial dye concentration of $C_0 = 5 \text{ mg / l}$. The adsorption rate on the coffee grounds is respectively equal to 78% and 86% for methylene blue and malachite green adsorption on activated carbon rates were equal to 96.5% and 70% for blue methylene and malachite green. The adsorption depends strongly on the structure of adsorbent and adsorbate-adsorbent affinity.

The adsorption isotherms were determined according to the models of Langmuir and Freundlich.

Key words: dyes, activated carbon, adsorption.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

À mes chers parents.

À mon cher petit frère : Bachir.

À ma sœur : Amina

À tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Tous d'abord je remercie mon dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever mon travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire 311 au niveau de Département de chimie industrielle de l'Université de SAAD DAHLAB à BILDA

Mes reconnaissances s'adresse à Mr BENMAAMAR mon promoteur de m'avoir suggéré ce travail et d'avoir suivi son élaboration; je tiens à lui remercier pour tous ses précieux conseils ; ses critiques et ses encouragements

Mon vif remerciement est adressé aux membres du jury qui m'ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.

Je remercier tout mes collègues qui m'ont aidé de près au loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette période et merci à tous ceux que j'ai malheureusement oubliés.

A tous les techniciens et les administrateurs de l'institut de chimie industrielle.

Liste des symboles et abréviation

BM : Bleu méthylène

VM : Vert malachite

CA : Charbon actif

R^2 : Coefficient de corrélation

min : Minute

mg : Milligramme

ml : Millilitre

pH : Potentiel Hydrogène

% : Pourcentage

λ : Longueur d'onde

PZC : point de charge nulle

Abs : Absorbance

DCO : Demande chimique en Oxygène

nm : nanomètre

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

K : la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir

K_f, n : représentent les constantes de Freundlich.

UV-Vis : Ultra Violet-Visible

Liste de figure

Figure I.1 CA en Grain.....	4
Figure I.2 les fibres de CA.....	4
Figure I.3 CA en poudre.....	4
Figure I.4 Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA	5
Figure II.1 structure moléculaire d'un colorant azoïques.....	8
Figure II.2 structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique.....	9
Figure II.3 structure moléculaire d'un colorant indigoïde.....	9
Figure II.4 structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	9
Figure II.5 structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine.....	10
Figure II.6 structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés.....	11
Figure II.7 structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.....	11
Figure II.8 structure moléculaire d'un colorant mordant.....	11
Figure II.9 structure moléculaire d'un colorant direct.....	12
Figure II.10 structure moléculaire d'un colorant de cuve.....	13
Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau	21
Figure III.2 Classes des isothermes d'après Gilles et al.....	24
Figure IV.1 : Courbes d'étalonnage de BM.....	30
Figure IV.2 : Courbes d'étalonnage de VM.....	30
Figure V.1 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les deux matériaux adsorbants.....	33
Figure V.2 : Détermination du PZC des adsorbants par titrage de masse.....	34
Figure V.3 : Cinétique d'adsorption du bleu méthylène, et du vert malachite sur le charbon actif.....	35
Figure V.4 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, et du vert malachite sur le marc du café	35
Figure V.5 : Isotherme d'adsorption des deux colorants sur le charbon actif.....	38

Figure V.6 : Isotherme d'adsorption des deux colorants sur le marc du café.....	38
Figure V.7 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du charbon actif.....	41
Figure V.8 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention de marc du café.....	41

Liste de Tableau

Tableau I-1 Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ).....	5
Tableau II.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité.....	7
Tableau II.2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile.....	15
Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.....	29
Tableau V.3 : constantes des cinétiques d'adsorption des deux adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.....	37
Tableau V.3 : Constants des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et VM sur le CA et le marc du café.....	40

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation [1]. Il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [2].

Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, nous citons à titre d'exemples : l'adsorption [3,4], l'échange d'ions [5,6], floculation-coagulation [7] ...etc.

Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du bleu de méthylène et du vert malachite sur le charbon actif en poudre et sur le déchet du café. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement le temps de contact, l'influence de paramètres tels que la masse de l'adsorbant et l'influence du pH. Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant l'adsorption.

Ce travail, s'articule autour de Cinq chapitres :

- Chapitre I : nous présentons d'une part des généralités sur les adsorbants.
- Chapitre II : Le chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur les colorants synthétiques, leur classification et les différentes techniques de traitement.
- Chapitre III : Il est consacré à l'étude du phénomène d'adsorption et des différents modèles de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption.
- Chapitre IV : Il décrit les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.
- Chapitre V : Il est consacré à la présentation des différents résultats obtenus, leur discussion et on termine par une conclusion générale.

Enfin, on terminera par une conclusion générale.

I.1. Généralité sur les adsorbants

I.1.1. Définition d'un adsorbant

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse (de 100 m²/g et jusqu'à ou plus de 1000 m²/g) [8].

I.1.1.1. Les principaux adsorbants industriels

- Les Charbons actifs ;
- Les Zéolithes ;
- Les Argiles et terre décolorantes ;
- Les Gels de silice ;
- Les Tamis moléculaires.

I.1.1.2. Les propriétés physiques des adsorbants

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques telle que : la porosité interne; la masse volumique de la particule; la surface spécifique des pores; le rayon moyen des pores et la capacité théorique d'adsorption. Cette dernière correspond à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant.

I.1.1.3. Critères du choix d'un adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre entités :

- La surface spécifique ;
- La distribution des tailles des grains ;
- Le facteur de forme ou de rugosité ;
- La distribution des tailles de pores [8].

I.2. Le charbon actif

Le Charbon Actif (CA) peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique [9]. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou des résidus des procédés pétroliers. On peut également citer comme exemples de précurseurs, encore à l'étude, les résidus de la fabrication du café [10] ou les boues activées [11]. Le CA est donc un matériau peu coûteux. De plus, l'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets [12].

Ces matières premières sont transformées en CA au moyen de deux étapes : la carbonisation et l'activation. La littérature sur le domaine fournit de plus amples informations [13].

I.2.1. Procédés de fabrication du charbon actif

I.2.1.1. 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 comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.2.1.2. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur [14].

I.2.2. Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit sous forme de fibres, soit en grains, soit en poudre.

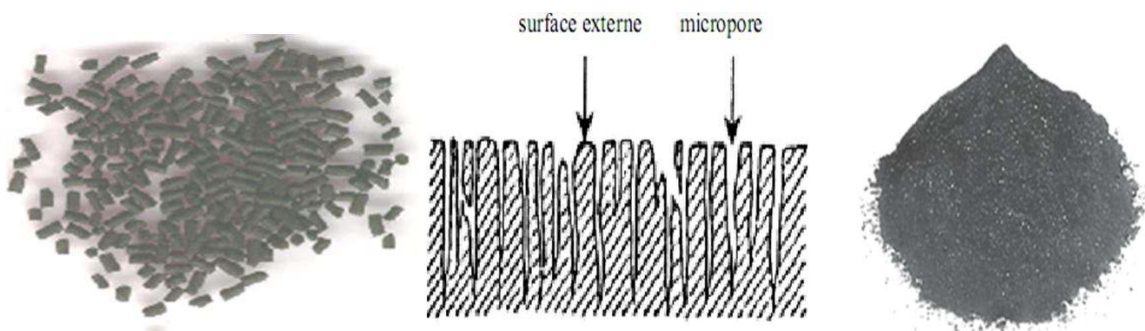


Figure I-1 CA en Grain

Figure I-2 les fibres de CA

Figure I-3 CA en poudre

I.2.3. Propriétés d'un charbon actif

I.2.3.1. Structure d'un charbon actif

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroéléments (hydrogène, oxygène, soufre...). La Figure I-4 présente le modèle proposé par **Stoekli** avec les plans de carbone formant les structures microporeuses.

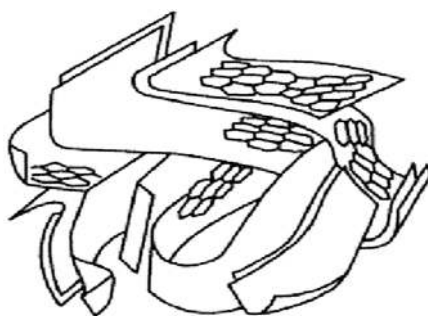


Figure I-4 : Représentation de Stoeckli de la microstructure d'un CA

I.2.3.2. Surface spécifique d'un charbon active

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption q_m de l'adsorbant en question, qui correspond à un adsorbat donné. La molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

I.2.3.3. Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I-2 [15].

Tableau I-1 : Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

I.2.4. Utilisations du charbon actif dans le domaine des traitements des eaux

Les CA sont des adsorbants, à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CA permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organo-halogénés ou no hydrocarbures), les odeurs, le goût... Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydro-métallurgique.

Dans le traitement des eaux, les charbons actifs sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou industrielles, et également chez le particulier. Dans la filière de potabilisation d'une eau, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau, ou pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire [16].

II. 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 [17].

II.1. 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. Le tableau II.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [17].

Tableau II.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [17].

II.2. Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

II .2.1. Classification selon la constitution chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [18] (tableau II-1).

II .2.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudoaromatiques liés par un groupe chromophore azo.

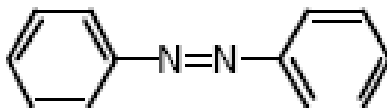


Figure II.1 structure moléculaire d'un colorant azoïques

II .2.1.2. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

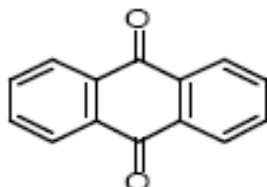


Figure II.2 structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique

II .2.1.3. Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

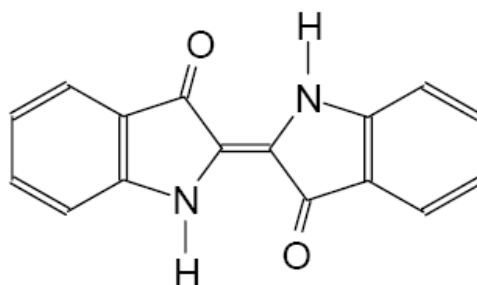


Figure II.3 structure moléculaire d'un colorant indigoïde

II .2.1.4. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

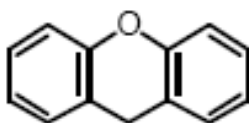


Figure II.4 structure moléculaire d'un colorant xanthène

II .2.1.5. Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

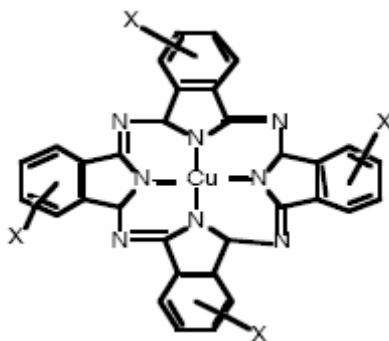


Figure II.5 structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine

II -2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés

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

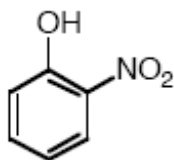


Figure II.6 structure moléculaire d'un colorant nitrés et nitrosés

II -2-1-7. Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes. A titre d'exemple le C.I. Basic Green 4

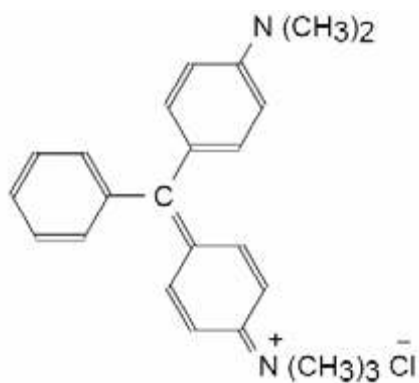


Figure II.7 structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane

II.2.2. Classification des colorants selon le domaine d'application

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories qui sont définies par les auxochromes.

II.2.2.1. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel, ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

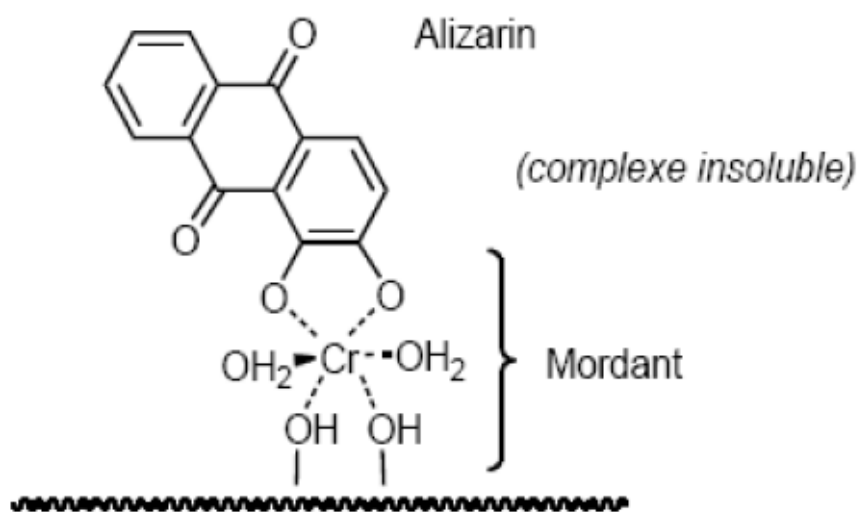


Figure II.8 structure moléculaire d'un colorant mordant

II.2.2.2. Colorants acides ou anioniques

Ils sont soluble dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine, soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles [19].

II.2.2.3. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les fibres se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié des fibres acryliques, sur les quelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [20].

II.2.2.4. Colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capable de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirée par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

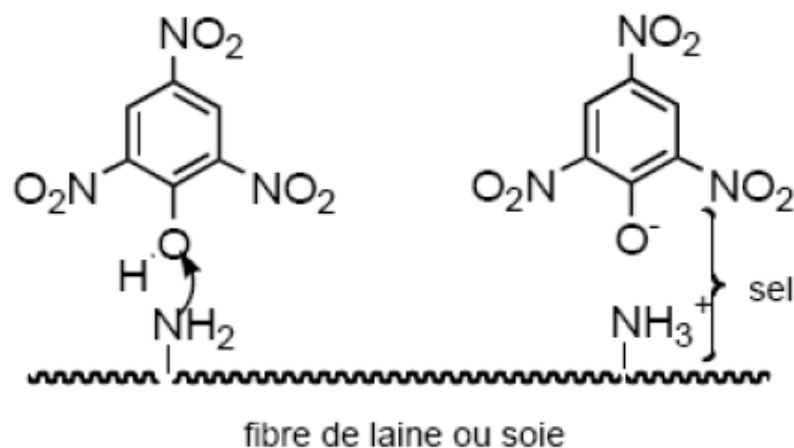


Figure II.9 structure moléculaire d'un colorant direct

II.2.2.5. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

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

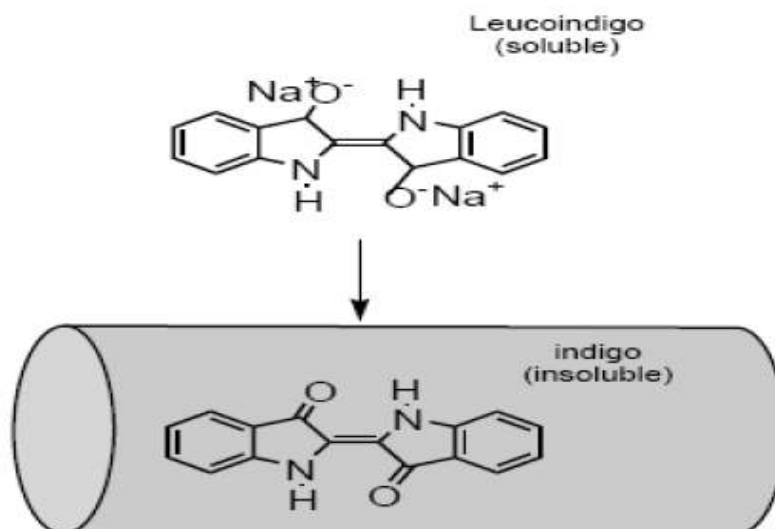


Figure II.10 structure moléculaire d'un colorant de cuve

II.2.2.6. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phthalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [21].

II.2.2.7. Colorants azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulent. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [20].

II.2.2.8. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

II.3. Le danger des rejets textiles

II.3.1. Les dangers évidents

II.3.1.1. Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

II.3.1.2. Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [22] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

II.3.1.3 Couleur, turbidité, odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [23] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.3.2. Les dangers à long terme

II.3.2.1. La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [16]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

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

II.3.2.2. Bio-accumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

II.3.2.3. Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [24]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [25], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [26].

II.3.2.4. Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [27] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [28-29].

II.4. Procédés de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau II-2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau II-2: Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [29].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation %
Acide	Polyamide	80 – 95
Basique	Acrylique	95 – 100
De cuve	Cellulose	80 – 95
Direct	Cellulose	70 – 95
Dispersé	Synthétique	90 – 100
Réactif	Cellulose	50 – 90
Soufré	Cellulose	60 – 90
Métallifère	Laine	90 – 98

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Couleur Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

II.4.1. MÉTHODES PHYSIQUES

II.4.1.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif,

adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [30-32].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [33].

II.4.1.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [34], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [35]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [36].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [37], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

II.4.1.3. Coagulation/floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [38]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

II.4.2. MÉTHODES CHIMIQUES

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [39].

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [40]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada *et al.* [41] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium mais, même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanés cancérigènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

II.4.3. MÉTHODES BIOLOGIQUES

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

II.4.3.1. Traitements aérobies :

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

II-4.3.2. Traitements anaérobies :

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchet très chargés en matières

organiques et le méthane formés peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé.

La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxique que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines.

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire.

Vencelau et al. (1994) ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de coloration par les procédés biologiques [42].

III.1. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [43]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [44]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide, des forces non compensées. Ces dernières sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

III. 1.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [45]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [43-45, 47]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

III.1. 2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, 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/mole [43-44,46-47]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [48-49]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

III.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure III.1 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.

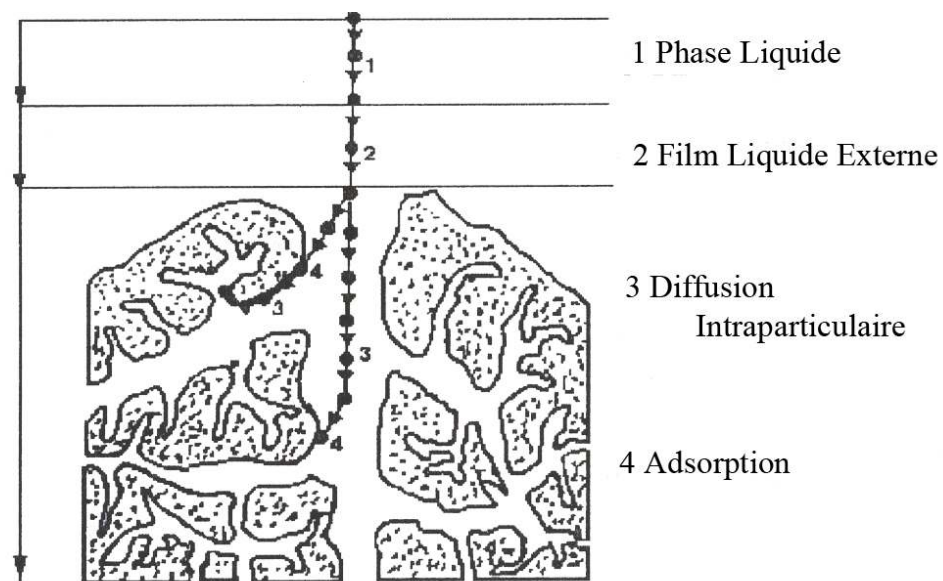


Figure III.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [50].

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 extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile. [50]

III.3. La cinétique d'adsorption :

III.3.1 Les modèles cinétiques d'adsorption

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III.1})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimio sorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

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

Où :

K_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre

III.4. Isotherme d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [51] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{III. 5})$$

Où

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;

V : Volume de solution (l);

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/l) ;

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l) ;

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

III.4.1. Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure III-2) [52].

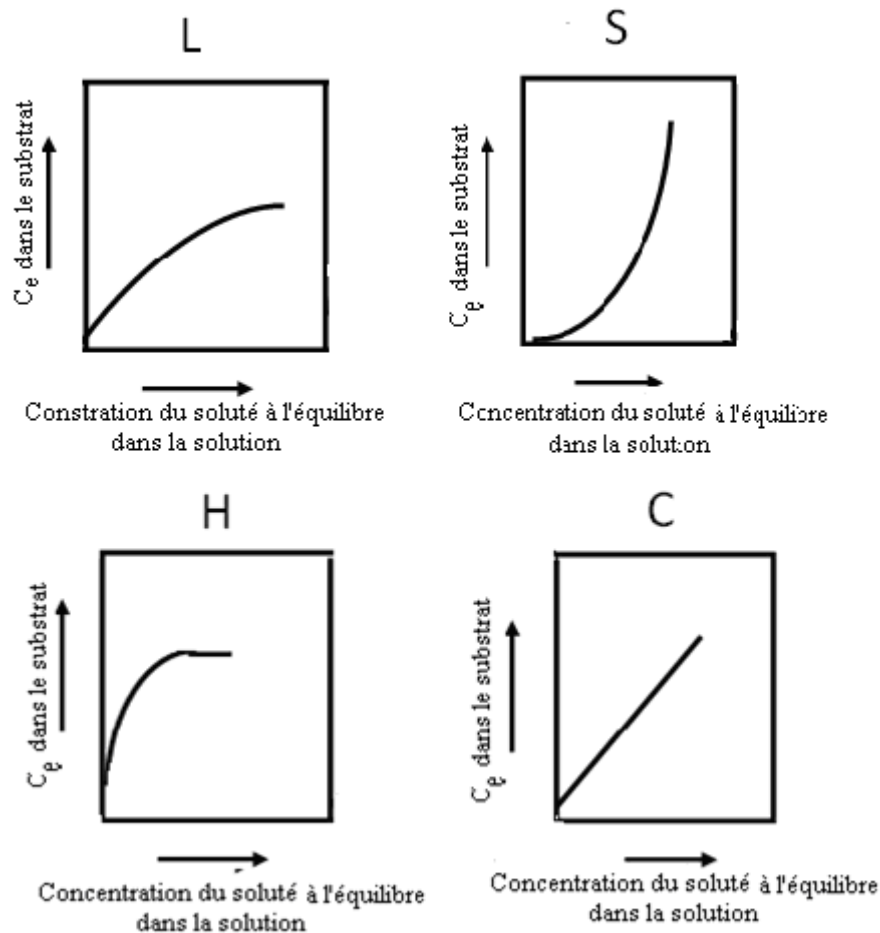


Figure III-2 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [53]

- Les isothermes de type C : sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant
- Les isothermes de type L : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- Les isothermes de type H : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- Les isothermes de type S : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés [17].

III.4.2. Modélisation de l'équation d'adsorption

a) Modèle d'adsorption de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption) [34-35].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et l'adsorption est monocouche;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [36].

L'isotherme est donnée par:

$$q = \frac{q_m k c}{1 + k c} \quad (\text{III. 3})$$

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

K : la constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir

b) Modèle d'adsorption de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur l'adsorbant.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes [54] :

$$q = k_f * c^{1/n} \quad (\text{III. 4})$$

Où :

K_f, n : représentent les constantes de Freundlich.

III.5. Applications industrielle de l'adsorption

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. Les applications industrielles utilisent en général uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi de régénérer l'adsorbant [40].

III.6. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

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

- **Surface spécifique** : l'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique du matériau et le rapport surface/masse dépend de la porosité.
- **La porosité** : La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [40].
- **Nature de l'adsorbat** : D'après la règle de LUNDENIUS : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». D'après la règle de TRAUBE, l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croît lorsqu'on parcourt une série d'homologues [41].
- **Polarité** : un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant polaire [42].
- **Le pH** : le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats acquis au pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [38].
- **La température** : l'adsorption est exothermique d'où les résultats sont meilleurs à des températures relativement basses [40].

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a pour objectif l'étude de la rétention de deux colorants textiles en régime statique sur le charbon actif et sur le déchet du café. On s'intéresse en particulier à l'étude de l'influence de certains paramètres (cinétique d'adsorption, pH, isothermes).

L'essentiel de notre travail peut se résumer dans les points suivants :

- Le titrage de Boehm a montré que le marc du café jouit d'une acidité maximale soit 298.33 eq mg/100g.
- Les cinétiques d'adsorption sur le charbon actif sont plus rapides que sur le marc du café.
- Les cinétiques d'adsorption du VM sur les deux matériaux sont plus lentes par rapport aux BM.
- L'étude comparative de modélisation de la cinétique d'adsorption relative aux deux adsorbats à montrer que la cinétique est décrite par le modèle cinétique de pseudo – première ordre et avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.81.
- La masse du marc du café nécessaire pour la décoloration des solutions est beaucoup plus importante par rapport au charbon actif,
- Les isothermes d'adsorption sur le charbon actif et sur le marc du café sont de type S.
- Les deux colorants (bleu de méthylène sur le charbon actif et vert malachite sur le marc du café) s'adsorbent mieux en milieu acide, alors que l'adsorption du vert malachite sur charbon actif et bleu méthylène sur le marc du café est favorisée dans le milieu neutre.

REFERENCES

- [1] Stoeckli H. F, Carbon, 28, pp 1-6, 1990.
- [2] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M. 1998. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science* 76-77: 271-294.
- [3] Boonamnuyvitaya V, Chaiya C, Tanthapanichakoon W, Jarudilokkul S. 2004. Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology* 35: 11-22.
- [4] Rio S, Faur-Brasquet C, Le Coq L, Le Cloirec P. 2005. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge. *Environmental Science & Technology* 39: 4249-4257.
- [5] Colin-Cruz, A., Barrera-Diaz, C., Jimenez Maleon , M.C.M., Cheick Fall. 2003. Activated Carbon from Sewage Sulldges, 4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4; Grenade (Espagne); 21-25 Septembre.
- [6] Catherine AYRAL , « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », thèse de doctorat l'université de toulouse, 2009
- [7] C.CREANGĂ (2007), 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institue de Toulouse, pp.8.
- [8] K.I. Suzuki, in: Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.
- [9]. N. Barka « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté » , thèse de doctorat, Université de IBN ZOHR AGADIR
- [10] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [11] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, *Adsorp. Sci. Technol.* 12 (1995) 139-149.
- [12] ANN.ARBOR. Carbon adsorption hand Book. Science publication(1978)

- [13] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [14] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 189-196.
- [15] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [16] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, 1996, pp. 9.1-9.70.
- [17] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [18] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [19] Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor. 1995, Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.
- [20] Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 (2000) 352-358.
- [21] O.Houhari ;C.Tifahi ; « etude systématique de l'oxydation à l'air du DRACO G60/Application aux polluants organiques » ; PFE ; Université de blida ; (2002).
- [22] Anselme C., Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, 1996, pp. 401-1087.
- [23] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78.
- [24]. Taylor et Jacobs (1996)
- [25]. E. ZawlotzkiGuivarch, *Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques*, thèse de Doctorat, Université de Marne- La-Vallée, 2004.
- [26] HEMSAS SABRINA, ‘‘contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises. Etude dynamique’’mémoire de magister, Université M'hamedbougara boumerdes, 2008.

- [27] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, *Catal. Today* 76 (2002) 201-207.
- [28] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 156 (2003) 273-282.
- [29] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (1995) 47-56
- [30] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 359-373.
- [31] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 149 (2002) 147-154.
- [32] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 168 (2004) 23-30.
- [33] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001) 47-56.
- [34] N.Gherbi (2008), 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine pp
- [35] C.CREANGÃ (2007), 'Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)', mémoire de doctorat, Institut de Toulouse, pp.8.
- [36] E.ERRAIS (2011), 'Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques', mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, pp.
- [37] D.LEINEKUGEL-LE-COCQ (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), mémoire de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon, pp.
- [38] Suzuki, M. (1991). *Adsorption engineering*. New York, NY: Elsevier SciencePublishing Company.
- [39] Noureddine BARKA, 'L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté', Thèse de doctorat, Université IBN ZOHR agadir, 2008.
- [40] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [41] ANN.ARBOR. *Carbon adsorption hand Book*. Science publication(1978)
- [42] HEMSAS SABRINA, 'contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique''mémoire de magister, Université M'hamed bougaraboumerdes,2008.

- [43] P. Gossart, « Contribution à l'étude des interactions de la matière organique des sols avec les métaux lourds, étude structurale et analytique de molécule modèle». Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologie de Lille, (2000).
- [44] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au Canada, 19 (1998) p. 3.
- [45] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [46] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.
- [47] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.
- [48] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.
- [49] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72(1998),289-302.
- [50] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98(2003), 91-106.
- [51]. S. Barclay, C. Buckley, (2000), Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa,For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [52]. P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72(1998), 289-302.
- [53]. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98(2003), 91-106.
- [54]. K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36(1998), 313-322.

ANNEXE I

ANNEXE I

I.1 Les courbes d'étalonnage

Une série d'échantillons a été préparé en vue de l'établissement de la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Cette dernière comprendra les concentrations suivantes :

0.5mg/L ; 1mg/L; 3mg/L ; 5mg/L;7 mg/L et 10mg/L

L'analyse par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées, a donné les résultats suivants :

➤ **Pour le bleu de méthylène**

C (mg/l)	0.5	1	3	5	7	10
Abs (nm)	0.09	0.171	0.501	0.735	1.017	1.472

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

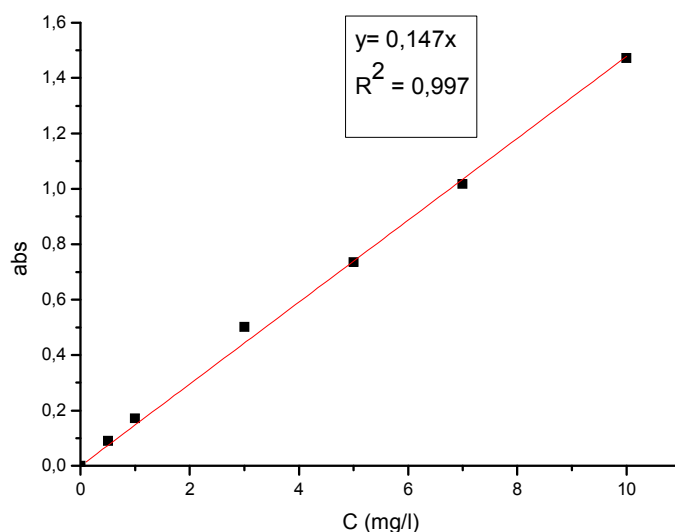


Figure I.1 : Courbes d'étalonnage de bleu de méthylène.

ANNEXE I

➤ Pour le vert de malachite

C(mg/l)	0.5	1	3	5	7	10
Abs(nm)	0,127	0,159	0,414	0,758	0,943	1.310

Ces résultats nous mènent à tracer la courbe suivante :

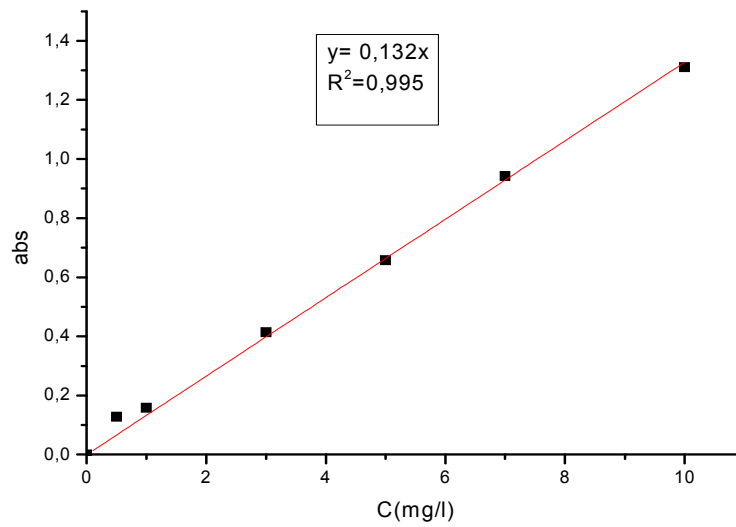


Figure I.2 : Courbes d'étalonnage de vert de malachite.

Table de matière

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I

I-1-Généralité Sur Les Adsorbants.....	2
I-1-1- Définition d'un adsorbant.....	2
I-1-1-1-Les principaux adsorbants industriels.....	2
I-1-1-2-Les propriétés physiques des adsorbants.....	2
I-1-1-3-Critères du choix d'un adsorbant.....	2
I-2. Le Charbon Actif.....	3
I-2.1. Procèdes de fabrication du charbon actif.....	3
I-2.1.1. Carbonisation.....	3
I-2.1.2. Activation.....	3
I-2-2-Les différentes formes du charbon actif.....	4
I-2-3-Propriétés d'un charbon actif.....	4
I-2-3-1-Structure d'un charbon actif.....	4
I-2-3-2-Surface spécifique d'un charbon active	5
I-2-3-3-Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif.....	5
I-2-4- Les utilisations du charbon actif.....	6

Chapitre II

II. Les colorants synthétiques.....	7
II.1 Généralités.....	7
II.2 Classification des colorants.....	8
II -2-1. Classification selon la constitution chimique.....	8
II -2-1-1. Les colorants azoïques.....	8
II -2-1-2. Les colorants anthraquinoniques.....	9
II -2-1-3. Les colorants indigoïdes.....	9
II -2-1-4. Les colorants xanthène.....	9
II -2-1-5. Les phtalocyanines.....	10
II -2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés.....	10
II -2-1-7. Les colorants triphénylméthanés.....	10
II-2-2. Classification des colorants selon le domaine d'application	11

II-2-2-1. Colorants à mordant.....	11
II-2-2-2. Colorants acides ou anioniques.....	12
II-2-2-3. Colorants basiques ou cationiques.....	12
II-2-2-4. Colorants directs.....	12
II-2-2-5. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés.....	13
II-2-2-6. Colorants réactifs.....	13
II-2-2-7. Colorants azoïques insolubles.....	13
II-2-2-8. Colorants dispersés.....	14
II.3 Le danger des rejets textiles.....	14
II.3.1. Les dangers évidents.....	14
II.3.2. Les dangers à long terme.....	14
II.4. Procédés de traitement des colorants.....	15
II-4-1. Méthodes physiques.....	16
II-4-1-1. Adsorption sur charbon actif.....	16
II-4-1-2. Filtration membranaire.....	17
II-4-1-3. Coagulation/floculation.....	17
II-4-2. Méthodes chimiques.....	18
II-4-3. Méthodes biologiques.....	18
II-4.3.1. Traitements aérobies.....	18
II-4.3.2. Traitements anaérobies	18

Chapitre III

III.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	20
III. 1.1 Adsorption chimique.....	20
III.1. 2. Adsorption physique.....	20
III.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	21
III.3. La cinétique d'adsorption.....	22
III.3.1 Les modèles cinétiques d'adsorption.....	22
a) Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	22
b) Modèle de la cinétique du deuxième ordre	22
III.4. Isotherme d'adsorption	23
III.4.1. Différents types d'isothermes d'adsorption.....	23

III.4.2. Modélisation de l'équation d'adsorption.....	25
a) Modèle d'adsorption de Langmuir.....	25
b) Modèle d'adsorption de Freundlich.....	25
III.5. Applications industrielle de l'adsorption.....	26
III.6. Facteurs influençant l'équilibre l'adsorption.....	26

Chapitre IV

IV.1. Produits et appareillage.....	27
IV.1.1. Produits chimiques.....	27
IV.1.2. Appareillage.....	27
IV.2. Préparation d'un adsorbant a partir d'un marc du café	27
IV.3. Techniques de caractérisation.....	27
IV.3.1. Titrage de Boehm.....	27
IV.3.1.1. Définition et concept	27
IV.3.1.2. Mise en œuvre	28
IV.3.2. Les titrages de masse.....	28
IV.3.2.1. Principe.....	28
IV.3.2.2. Mise en œuvre	28
IV.4. Application à l'adsorption.....	29
IV.4.1. Propriétés physico-chimiques des colorants.....	29
IV.4.2 Préparation des solutions polluantes.....	29
IV.4.3. Cinétique d'adsorption.....	31
IV.4.4 Détermination des isothermes d'adsorption.....	31
IV.4.3.1 Mode opératoire.....	31
IV.5 Effet du pH.....	32

Chapitre V

V.1. Caractérisation physicochimique du charbon actif et le marc du café.....	33
V.1.1 Titrage de Boehm.....	33
V.1.2 Titrage de masse.....	33
V.2. Application de l'adsorption.....	34
V.2.1 Cinétique d'adsorption.....	34
V.2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption	36
V.2.3 Isothermes d'adsorption.....	37
V.2.3.1 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	39
V.2.4 Effet du pH.....	40
Conclusion.....	43

ANNEXES

ANNEXE II

II. Cinétique d'adsorption

II.1 Pour le charbon actif

t (min)	Quantité adsorbé (mg/g)	
	bleu méthylène	Vert malachite
0	0	0
5	3.95	0.5
10	4.1	0.75
15	4.3	1
20	4.325	1.4
25	4.425	1.45
30	4.45	1.5
40	4.5	2
50	4.7	2.75
60	4.8	3
90	4.825	3.25
120	4.85	3.5
180	4.9	3.5
240	4.9	3.5
300	4.9	3.5

ANNEXES

II.2 pour le marc du café

t (min)	Quantité adsorbé (mg/g)	
	bleu méthylène	Vert malachite
0	0	0
5	1.2	1.425
10	1.325	1.45
15	1.4	1.5
20	1.525	1.6
25	1.55	1.65
30	1.575	1.675
40	1.65	1.7
50	1.725	1.8
60	1.75	1.875
90	1.925	1.925
120	2.1	2
180	2.175	2.15
240	2.2	2.2
300	2.35	2.325

ANNEXES

ANNEXE III

LES RESULTATS DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BLEU METHYMENE ET VERT MALACHITE SUR LE MARC DU CAFE ET LE CHARBON ACTIF

I.1 Isothermes d'adsorption

I.1.1 Isothermes d'adsorption du bleu méthylène et vert malachite sur le charbon actif

	m (mg)	2	3,5	7	10	13	20	25
Bleu méthylène	Ce(mg/l)	0.5	0.3	0.15	0.11	0.1	0.09	0.08
	q(mg/g)	112.5	67.14	34.64	24.45	18.84	12.275	9.84
Vert malachite	Ce(mg/l)	0.35	0.30	0.25	0.20	0.15	0.13	0.1
	q(mg/g)	116.25	67.14	33.92	24	18.65	12.17	9.80

ANNEXES

I.1.2 Isothermes d'adsorption du bleu méthylène et vert malachite sur le marc du café

	m (mg)	4	7	14	20	26	40	50
Bleu méthylène	Ce(mg/l)	0.82	0.7	0.5	0.4	0.3	0.22	0.18
	q(mg/g)	52.25	30.71	16.07	11.5	9.03	5.97	4.81
Vert malachite	Ce(mg/l)	1	0.8	0.52	0.2	0.15	0.12	0.1
	q(mg/g)	50	30	16	12	9.32	6.1	4.9

I.2 Effet de PH

I.2.1 Effet de pH sur l'adsorption du bleu méthylène

	PH	2	4	6	8	10	12
Charbon actif	Abs(nm)	0.040	0.042	0.048	0.059	0.114	0.152
	Ce(mg/l)	0.17	0.21	0.26	0.32	0.58	0.92
	Q(mg/g)	4.83	4.79	4.74	4.68	4.42	4.08
Marc du café	Abs(nm)	0.482	0.133	0.128	0.137	0.174	0.198
	Ce(mg/l)	3.25	0.8	0.72	0.8	1.1	1.29
	Q(mg/g)	0.875	2.1	2.14	2.1	1.95	1.855

ANNEXES

I.2.2 Effet de pH sur l'adsorption du vert malachite

	PH	2	4	6	8	10	12
Charbon actif	Abs(nm)	0.120	0.076	0.065	0.080	0.117	0.171
	Ce(mg/l)	0.9	0.55	0.5	0.6	0.85	1.2
	Q(mg/g)	4.1	4.45	4.5	4.4	4.15	4.1
Marc du café	Abs(nm)	0.098	0.102	0.118	0.123	0.140	0.188
	Ce(mg/l)	0.7	0.72	0.83	0.9	1	1.32
	Q(mg/g)	2.15	2.14	2.085	2.05	2	1.84

IV.1. PRODUITS ET APPAREILLAGE

IV.1.1. Produits chimiques

- Bleu de méthylène.
- Vert de malachite.
- déchet du café (marc du café).
- Charbon actif commerciale.
- Hydroxyde de sodium NaOH (Marque PANREAC QUIMICA).
- Acide chlorhydrique HCl (Marque PANREAC QUIMICA).

IV.1.2. Appareillage

- Balance analytique de marque (KERN ALS 220-4N).
- Erlen Mayer.
- pH mètre (HANNA PH 211).
- Etuve (WST 5020).
- Spectrophotomètre UV/VIS (UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU).
- Agitateur magnétique.

IV.2. PREPARATION D'UN ADSORBANT A PARTIR D'UN MARC DU CAFE :

L'échantillon objet de notre expérience a été obtenu à travers les déchets d'une cafétéria. Ce déchet non traité, mais juste seulement lavé avec de l'eau distillé pour enlever l'impureté et couleur, et séché à 100 C° pendent 2h.

IV.3. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

IV.3.1. Titrage de Boehm

IV.3.1.1. Définition et concept :

Cette méthode consiste à estimer la quantité de fonctions acides présente sur la surface des adsorbants (charbon actif, marc du café) ; en plaçant des échantillons des adsorbants en présence d'excès de solutions aqueuses basiques de forces différentes, par simple méthodes de titrage, selon Boehm [51]. La soude (NaOH) est une base forte qui neutralise tous les sites acides (carboxyliques et phénolique) [52] ; le carbonate de soude (Na₂CO₃) neutralise les sites

carboxyliques et phénoliques ; alors que le bicarbonate de soude (NaHCO_3) ne réagit qu'avec les sites acides forts (carboxyliques). Dans notre cas on a utilisé la soude pour déterminer le nombre de sites acides total.

IV.3.1.2. Mise en œuvre

Pour chaque adsorbant (charbon actif et marc du café) une quantité de 0,3 g est mise dans 30 ml de la soude de 0,05 N, la suspension est agitée durant 24 h puis filtré. On prélève 5 ml du filtrat que l'on titre avec du HCl à 0,025 N.

Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur coloré acido-basique (la phénolphtaléine).

Cette procédure permet de donner le nombre total de milliéquivalents de sites acides par 100 g d'adsorbant [53].

IV.3.2. Les titrages de masse

IV.3.2.1. Principe

La mise en suspension d'un solide de PZC (point of zero charge) donné dans une solution de pH initial différent de ce PZC induit une variation du pH. En effet, si le pH est inférieur au PZC, la surface de l'adsorbant capte des charges négatives, entraînant une diminution du pH de la solution. Des ajouts successifs de solide vont entraîner autant de baisses de la valeur de ce pH, de manière à réduire l'écart le séparant du PZC. Cet écart est la force motrice de la modification du pH [54].

IV.3.2.2. Mise en œuvre

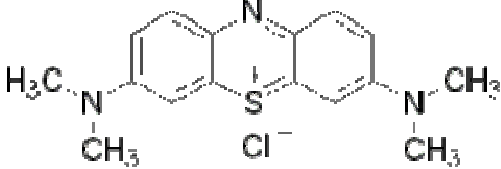
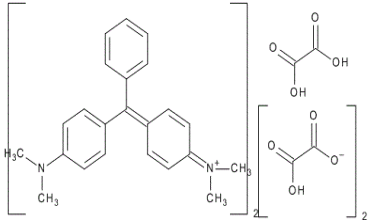
Pour chaque adsorbant (charbon actif et marc du café) une quantité donnée a été ajouté soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) 0,1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive à des intervalles de temps de 24 heures, les masses ajoutés sont de 0,1g, les suspensions ont été mises sous agitation pendant 24 h et les pH ont été mesurés après décantation du solide par un pH mètre HANNA INSTRUMENT.

IV.4. APPLICATION A L'ADSORPTION

IV.4.1. Propriétés physico-chimiques des colorants

Tableau IV-1: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Bleu méthylène	Vert malachite
Formule brut	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	
Masse molaire (g/mol)	319,86	420
Solubilité dans l'eau	Soluble 7 g/l	Soluble
λ_{max} (nm)	663	620
Structure		

Les spectres d'absorbance des différents colorants ont été obtenus par spectrophotomètre de type UV-1700 PHARMA SPEC ; SHIMADZU. (La concentration de chaque colorant de 5 mg/l) ce qui a permis de déterminer la longueur d'onde optimale à laquelle leur absorbance est maximale.

IV.4.2. Préparation des solutions polluantes

La solution de colorant organique utilisé (bleu de méthylène et vert malachite) est préparée à des concentrations inférieures à leurs solubilités.

La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de 1 g/l (BM, VM) à partir des quelles nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations variées.

D'autre part, toutes les solutions filles ainsi préparées sont analysées par spectrophotomètre UV-visible aux longueurs d'ondes appropriées. Par la suite, nous avons établi les courbes d'étalonnages représentant la densité optique ou absorbance en fonction de la concentration de la solution.

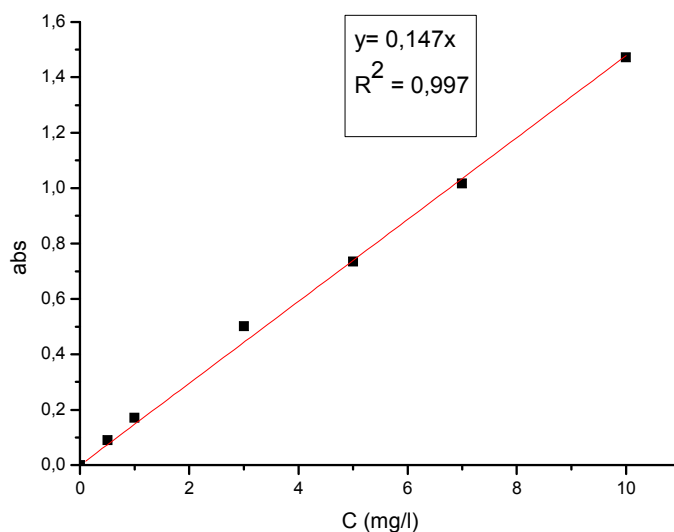


Figure IV.1 : Courbes d'étalonnage de BM.

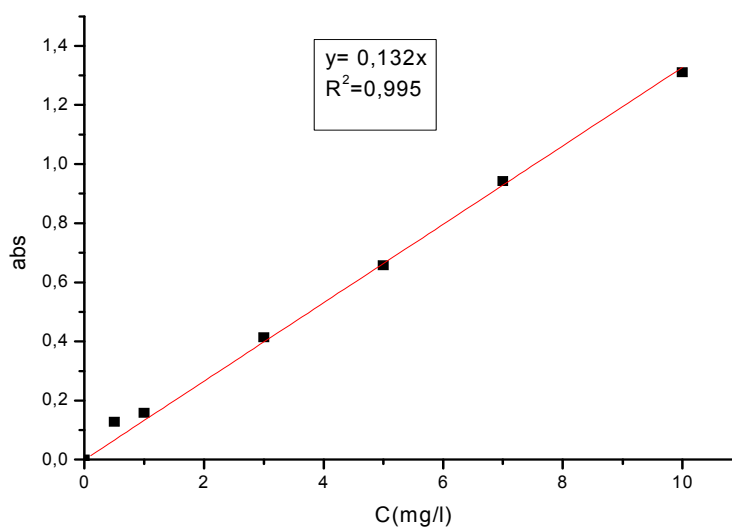


Figure IV.2 : Courbes d'étalonnage de VM.

IV.4.3. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption des deux solutés ciblés, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante, à l'aide d'un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Le procédé consiste à préparer des suspensions de 0,05 g des charbons actifs avec 50 ml de la solution polluante. La concentration initiale utilisée égale à 5 mg/l pour les solutés BM et VM.

A des intervalles de temps variant entre 5 min et 24 h, des prélèvements sont effectués et filtrés sur un papier filtre. Les quantifications sont effectuées grâce à des mesures de l'absorbance en spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'onde appropriées (pour BM et VM).

On procéda de même manière pour l'adsorbant marc du café on prend des masses de 0,1 g.

IV.4.4. Détermination des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par le charbon actif et le déchet de café à l'équilibre.

Pour chaque adsorbat (BM et VM), nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses de charbon actif allant de 2 mg à 25 mg avec de volumes de 50 ml de chaque adsorbat (BM et VM) au pH du milieu et à température ambiante.

Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur pendant un temps de contact de 24 h ; celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur un papier filtre puis analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'ondes maximales d'absorption précitées pour les deux adsorbats (BM et VM).

On procéda de la même manière pour l'adsorbant (marc du café) on prend les masses entre 4 mg et 50 mg.

Les concentrations résiduelles du BM et VM à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies.

❖ Calcul des quantités adsorbées

Les quantités d'adsorbées en milligrammes par gramme de chaque adsorbat sont données par la relation suivante :

$$\frac{(C_0 - C_e) * V_0}{m}$$

Où les paramètres suivants représentent :

V_0 : le volume initial (ml)

m : la masse d'adsorbant (g)

C_0 : la concentration initiale (mg/l)

C_e : la concentration résiduelle (mg/l)

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la phase liquide ($q_e = f(C_e)$).

IV.5 Effet du pH

L'étude de l'effet du pH a été effectuée en utilisant différentes valeurs de pH comprises entre 2 et 12.

L'ajustement du pH est réalisé avec l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N) ou de l'acide chlorhydrique HCl (0,05N) tous en maintenant les conditions opératoires suscitées.

V.1 Caractérisation physicochimique du charbon actif et du marc du café

V.1.1 Titrage de Boehm

Le titrage de Boehm est une technique qui sert à quantifier le nombre de sites oxygénés de la surface des adsorbants. Dans notre travail, on ne considère que l'acidité totale des adsorbants déterminée par neutralisation avec la base forte NaOH. L'histogramme englobe les valeurs de l'acidité totale obtenues pour les deux matériaux.

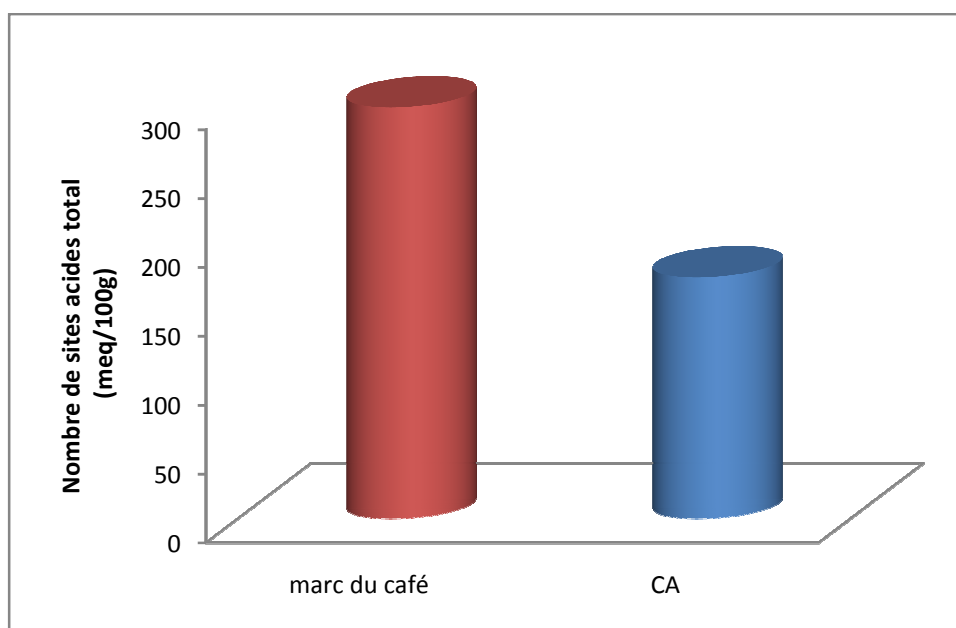


Figure V.1 : Résultats de l'acidité totale obtenus sur les deux matériaux adsorbants

On remarque devant le charbon actif, le marc du café contient presque le double de nombre de site acide totale sur la surface (298,33eq mg/100g) devant 175eq mg/100g de CA). Ce grande nombre peut être lié à la présence de groupement oxygène qui existent déjà à surface de marc du café.

V.1.2 Titrage de masse

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela permet de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, quelle charge de surface nette va-t-il présenter. Si à la fois le matériau adsorbant et les molécules en solution sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer en partie une adsorption préférentielle ou au contraire défavorisée.

La figure V.2 montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée des adsorbants.

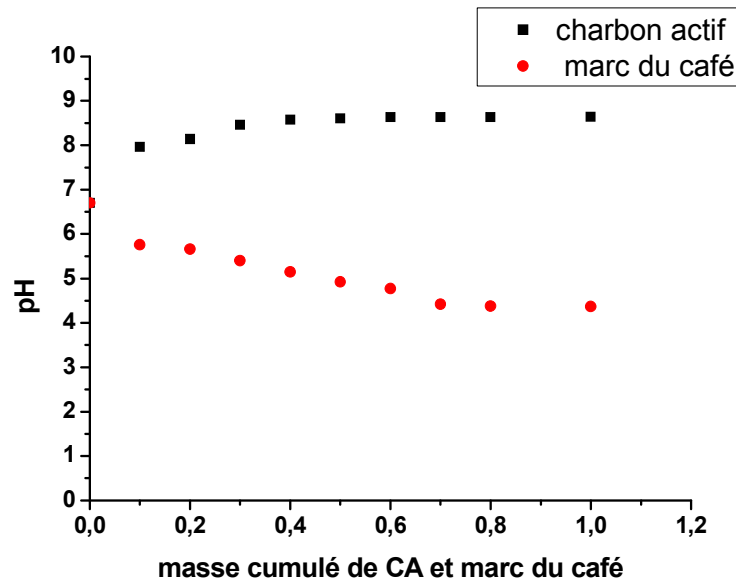


Figure V.2 : Détermination du pH_{PZC} des adsorbants par titrage de masse.

Le charbon actif et le marc de café se comportent différemment. Les valeurs des pH en fonction de la masse cumulée évoluent pour enfin se stabiliser à une valeur fixe dite le point de charge nulle (tableau V.1).

Ces valeurs sont reportées dans tableau V.1 :

Echantillon	Charbon actif	marc du café
pH _{PZC}	8,64	4,37

2. Application de l'adsorption

Les tests de l'adsorption réalisés dans cette partie permettent d'évaluer les caractéristiques de chaque matériau vis-à-vis des deux colorants. Ils concernent, l'étude cinétique, les isothermes d'adsorption et l'effet de pH.

V.2.1 Cinétique d'adsorption

Les tests de la cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène et de vert de malachite sur les deux adsorbants sont représentés sur les figure V.3 et V.4

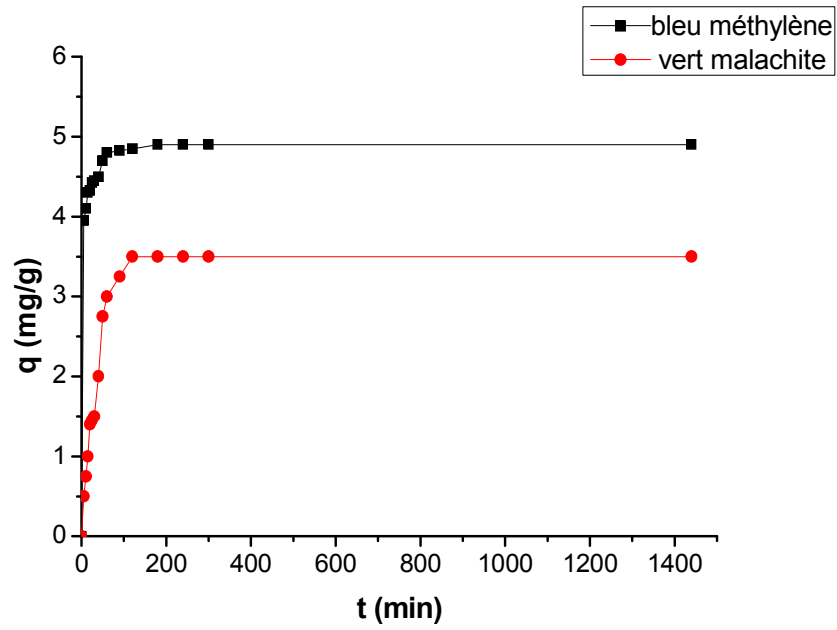


Figure V.3 : Cinétique d'adsorption du bleu méthylène et du vert malachite sur le charbon actif

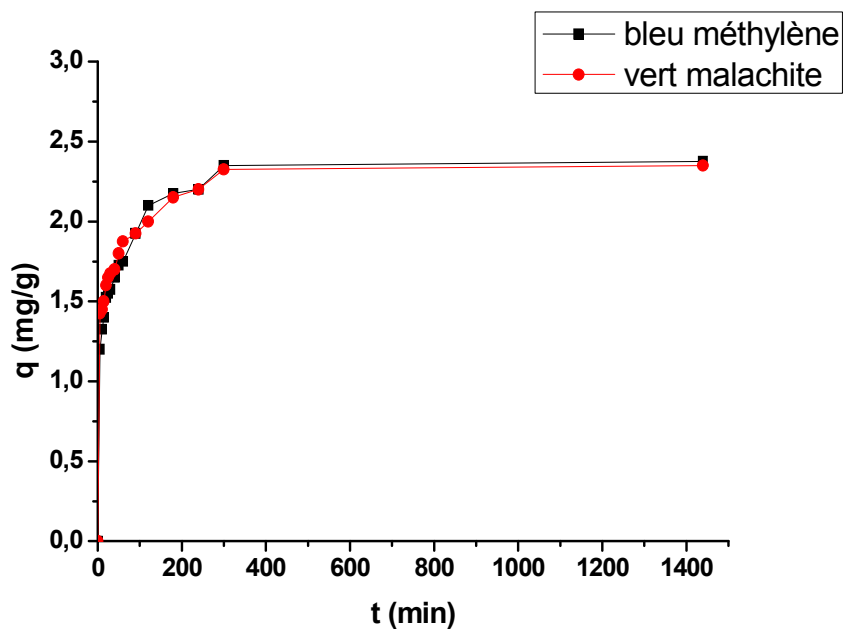


Figure V.4 : Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène et du vert malachite sur le marc du café.

D'après les figures représentées ci-dessus, on obtient des courbes avec des allures presque identiques pour chaque couple adsorbant-adsorbé mais avec des valeurs de capacité d'adsorption différents puisque chaque adsorbant possède une structure et des propriétés physico-chimique qui diffèrent d'un adsorbant à un autre. Dans tout les cas la quantité adsorbée pour les deux colorants est nettement meilleure pour le charbon actif que le marc du café.

Les résultats montrent que, les quantités adsorbées par le charbon actif pour les deux colorants sont respectivement de 4.9 mg/g et de 3.5 mg/g pour le Bleu de méthylène et vert malachite. Par contre les quantités adsorbées par le marc du café ne sont que de 2.175 et de 2.15 respectivement pour le Bleu méthylène et vert malachite.

Ceci est dû à la grande surface spécifique que présente le charbon actif par rapport au marc du café.

De façon globale et plus générale, l'allure de ces courbes permet de mettre en évidence deux zones.

➤ **La première zone est** caractérisée par une forte adsorption du micropolluant.

De forte adsorption sont obtenues dans des intervalles de 5 à 120 min et de 5 à 90 min respectivement pour les solutés BM et VM.

La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est beaucoup plus important que celui des sites restants à l'état d'équilibre.

➤ **La deuxième zone** se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes et s'étalent jusqu'au temps de pseudo équilibre de 24 h pour les deux colorants étudiés.

V.2.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Divers modèles cinétiques sont donnés dans la littérature pour décrire l'étape d'adsorption proprement dite. Nous avons utilisé, dans cette étude, les lois cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques ainsi que les coefficients d'ajustement déterminés sont exposés dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : constantes des cinétiques d'adsorption des deux adsorbats pour le modèle du pseudo-premier et du pseudo-deuxième ordre.

Modèle du pseudo-premier ordre				
Adsorbants	Bleu de méthylène		Vert malachite	
	$K_1 (min^{-1})$	R^2	$K_1 (min^{-1})$	R^2
CA	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>	0.023	0.983
marc du café	0.093	0.818	0.162	0.821
Modèle du pseudo-deuxième ordre				
Adsorbants	Bleu de méthylène		Vert malachite	
	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2	$K_2 (g.mg^{-1}.min^{-1})$	R^2
CA	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>	<i>Non déterminé</i>
marc du café	0.063	0.797	0.109	0.696

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux adsorbants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-première ordre, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,81.

V.2.3 Isothermes d'adsorption

Les figures V.9 et V.10 regroupent les différents tracés des isothermes d'équilibre d'adsorption du charbon actif et le marc du café sur les deux colorants étudiées.

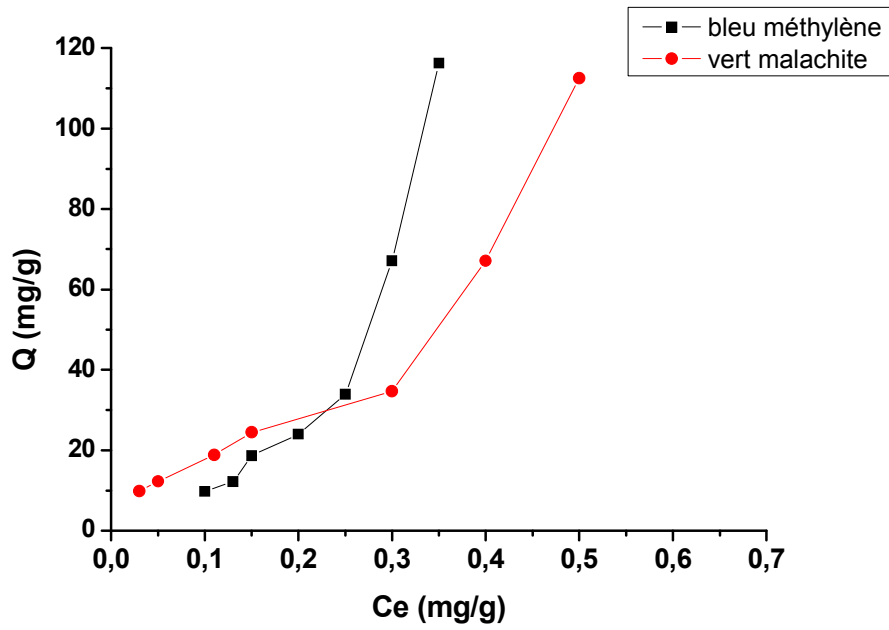


Figure.9 :Isotherme d'adsorption des deux colorants sur le charbon actif

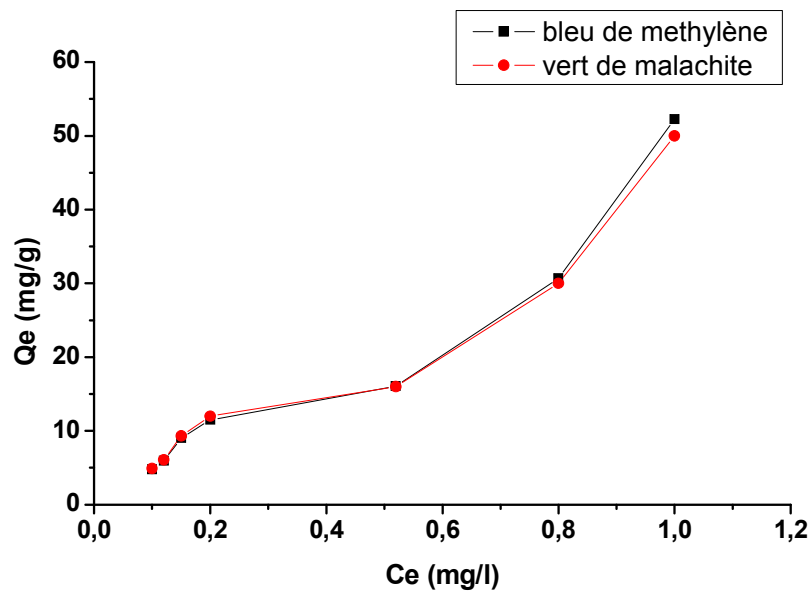


Figure.10 :Isotherme d'adsorption des deux colorants sur le marc du café

Ces représentations graphiques montrent que l'allure de ces isothermes d'adsorption s'approche beaucoup plus du type S dans la classification de Giles et Coll pour les deux adsorbats sur les différents adsorbants.

Au regard de toutes les isotherme obtenues, il apparait deux étapes bien distinctes :

Une première étape qui est caractérisée par une adsorption faible où l'adsorbant semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.

Une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

L'étude comparative des isothermes d'adsorption (Figures V.9, V.10) montre de façon claire que la capacité d'adsorption dépend fortement de la nature d'adsorbant. En effet, la capacité d'adsorption des deux colorants est plus importante pour le charbon actif que pour le marc du café.

V.2.3.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux colorants sur les deux adsorbants par les modèles exposées dans la partie bibliographique, a été ajustée par régression non linéaire. La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en utilisant le logiciel ORIGINE 8.0. Le tableau V.3, ci-dessous rassemble les constantes K_f et $1/n$ de freundlich, K et Q_m de langmuir.

Tableau V.3 : Constantes des modèles d'isothermes d'adsorption du BM et VM sur le CA et le marc du café.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{max} (mg/g)	K (L/g)	R^2	K_F ($mg^{1-n}L^n/g$)	$1/n$	R^2
	Le bleu de méthylène					
CA	$3,438 \cdot 10^5$	$5,414 \cdot 10^{-4}$	0,890	318,055	1,596	0,931
marc du café	$2,655 \cdot 10^5$	$1,768 \cdot 10^{-4}$	0,797	73,733	2,058	0,967
	Vert malachite					
CA	$6,599 \cdot 10^5$	$3,304 \cdot 10^{-4}$	0,665	2410,974	2,922	0,969
marc du café	$8,629 \cdot 10^4$	$5,069 \cdot 10^{-4}$	0,919	44,780	1,103	0,921

Au partir de ce tableau, il apparait clairement que les valeurs du coefficient de corrélation R^2 sont différentes. La meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Freundlich où les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) sont généralement supérieures à 0.92.

V.2.4 Effet du pH

L'adsorption des colorants dépend du pH. Dans cette étude, on prend les valeurs suivantes du pH : 2, 4, 6, 8, 10, et 12.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans les tableaux en annexe (III), alors que les figures (V.15 et V.16) sont présentées comme suit :

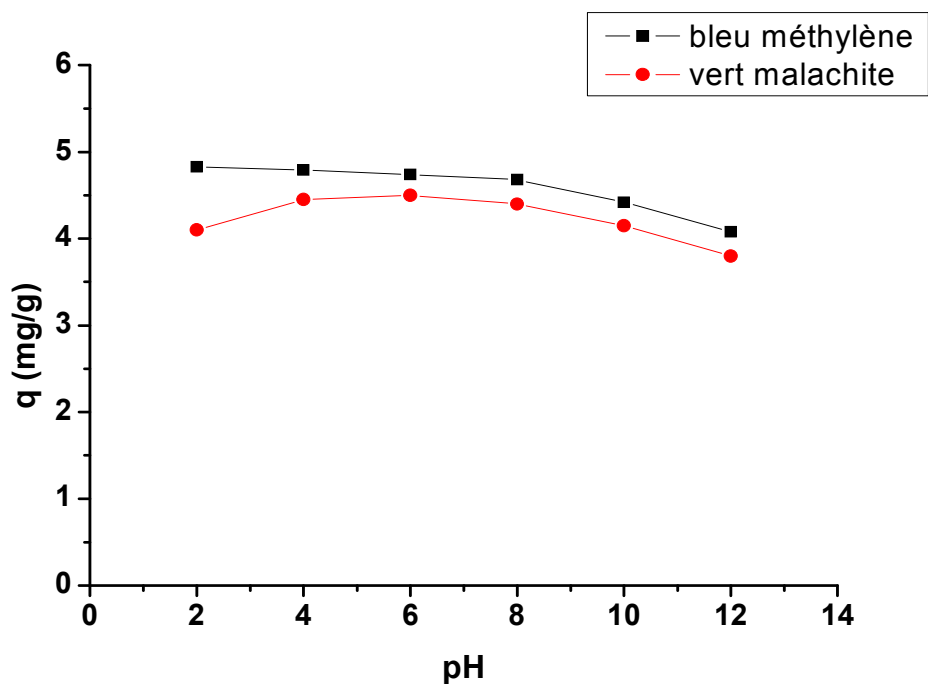


Figure V.15 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention du charbon actif pour les deux colorants

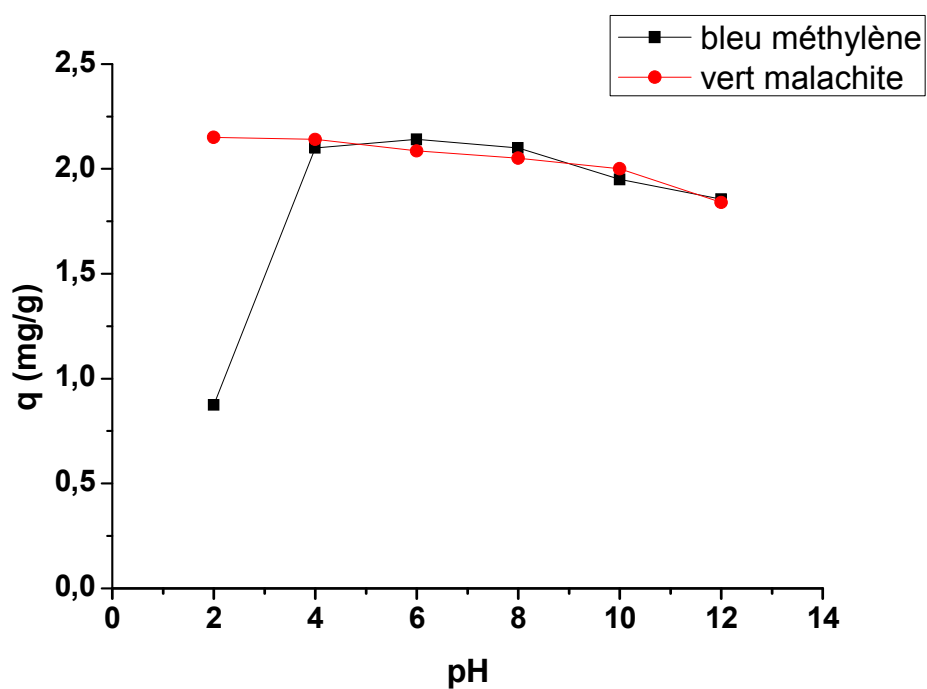


Figure V.16 : Effet du pH de la solution sur la capacité de rétention de marc de café pour les deux colorants

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption, en particulier sur la capacité d'adsorption.

Les courbes obtenues montrent de façon générale que l'adsorption de colorant bleu méthylène sur le charbon actif est maximale à $\text{pH} = 2$. Ainsi, lorsque le pH du milieu augmente de 2 à 12 la capacité d'adsorption diminue, même constat pour l'adsorption devert malachite sur le marc du café.

Et pour l'adsorption de colorant vert malachite sur le charbon actif et le bleu méthylène sur le marc du café on constate que la capacité d'adsorption augmente quand le pH varie de 2 à 6, elle maximale à pH neutre, quand le pH augmente de 6 à 12, elle diminue.