

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
جامعة امحمد بوفرة بومرداس
UNIVERSITÉ M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, UMBB



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie de l'environnement

Mémoire de Projet de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de **Master**
Présenté et soutenu par

Nom et Prénom : BOUBEKEUR DJEDJIGA

Thème

Valorisation Des Écumes De Sucre Pour L'élimination D'un Colorants

Date de soutenance : Le 20 juillet 2023

Devant les membres d jury :

M ^{me} BOUDIEB.NAIMA	Maitre de conférences	FS-UMBB	Présidente
M ^{me} AOUIZ.A	Maitre-assistant		Examinatrice
M ^{me} BENZAADI.Z	Maitre de conférences		Promoteur

Année universitaire : 2022/2023



Remerciements

Je tiens d'abord à remercier le bon Dieu qui m'a orienté au chemin du savoir et de m'avoir aidé dans L'élaboration de ce travail, je tiens à remercier vivement tous ceux qui m'ont aidé, je pense particulièrement à :

Ma directrice de recherche Mme Bensaadi-Z, pour son aide et ses précieux conseils qui m'ont orienté et amélioré mon travail.

Mes chaleureux remerciements Mr Nait Mohaned-A. de m'avoir aidé et guidé dans mon travail.

Pour tout le personnel du service traitement des eaux et station d'épuration pour leur professionnalisme, leur disponibilité, leur collaboration et leur sympathie.

Aux membres de jury qui ont accepté de valider mon travail.

Enfin, je remercie toute personne qui m'a aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes



Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A

Mes parents Rabah et Saliha, qui n'ont jamais cessé d'être à mes côtés et qui m'ont épaulé afin que je puisse atteindre mes objectifs. Qu'Allah leur procure bonne santé et longue vie

A

Mes adorables sœurs Amina, Chahinez et Rania. Mes chers Frères Abdelhak et Youcef

A

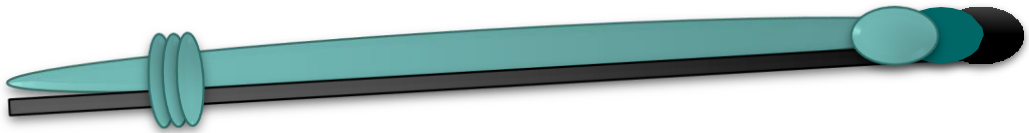
Toute ma famille, et mes amis...

A

Tous les étudiants de notre promotion 2022/2023

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible.

Sommaire



Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

Nomenclature

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction Générale

CHAPITRE I. Synthèse bibliographique sur les colorants

I.1. Introduction	10
I.2. Généralité sur les colorants	10
I.2.1. Historique des colorants	10
I.2.2. Définitions	10
I.3. Nature des colorant	12
I.3.1. Colorants naturels	12
I.3.1.1. Les colorants de cuve	12
I.3.1.2. Les colorants à mordants	13
I.3.2. Colorants synthétiques	13
I.4. Classification des colorants	14
I.4.1. Classification technologique	14
I.4.2. Classifications chimiques	16
I.4.2.1. Les colorants azoïques	16
I.4.2.2. Les colorants anthraquinoniques	16
I.4.2.3. Les colorants triphénylméthanés	16
I.4.2.4. Les colorants indigoïdes	17
I.4.2.5. Les colorants nitrés et nitrosés	17
I.4.2.6. Les colorants xanthène	17
I.4.2.7. Les phtalocyanines	17
I.4.3. Classification tinctoriale	17
I.4.3.1. Les colorants acides ou anioniques	18
I.4.3.2. Les colorants basiques ou cationiques	18
I.4.3.3. Les colorants réactifs	18
I.4.3.4. Les colorants dispersés	18
I.4.3.5. Les colorants directs	18
I.5. Les domaines d'application des colorants	19

Sommaire

I.6. Impact des rejets de colorants.....	19
I.7. Les colorants et leur impacts environnementaux	21
I.7.1. Bio -accumulation	21
I.8. Toxicité des effluents textiles	21
I.9. Aperçu sur le cristal violet (CV).....	22
I.10. Méthodes de traitement des effluents colorés	22
I.11. Conclusion.....	23

CHAPITRE II. Le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction.....	25
II.2. Historique	25
II.3. Généralité sur l'adsorption.....	25
II.3.1. Définition	26
II.3.2. Principe	27
II.3.3. Types d'adsorption.....	28
II.3.3.1. Adsorption physique.....	28
II.3.3.2. Adsorption chimique	29
II.3.4. Description du mécanisme d'adsorption.....	30
II.3.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	31
II.3.5.1. Nature de l'adsorbant.....	31
II.3.5.2. L'influence de l'adsorbat.....	31
II.3.5.3. Effet de la température	32
II.3.5.4. Effet de la surface spécifique.....	32
II.3.5.5. Effet de l'agitation.....	32
II.3.5.6. L'effet du pH.....	32
II.3.5.7. Effet de la concentration.....	32
II.3.6. Isothermes d'adsorption	32
II.3.6.1. Classification des isothermes de l'adsorption	33
II.3.6.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption	35
II.3.6.2.1. Isotherme de Langmuir	35
II.3.6.2.2. Model de FREUNDLICH.....	36
II.3.6.2.3. Isotherme de TEMKIN.....	37
II.3.6.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich	38
II.3.7. La cinétique d'adsorption	38
II.3.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre.....	39
II.3.7.2. Modèle de second-ordre	39

Sommaire

II.3.7.3. Modèle Diffusion interne ou intraparticulaire	39
II.3.8. Domaine d'application de l'adsorption.....	40
II.4. Conclusion.....	40

CHAPITRE III. Partie pratique

III.1. Introduction	41
III.2. Présentation du colorant	41
III.3. Adsorbants.....	42
III.4. Activation des écumes de sucre	42
III.5. Protocole expérimentale de l'adsorption du colorant.....	43
III.6. Présentation de lieu de stage, GRD LABELLE.....	45
III.6.1. Création	45
III.6.2. GRD LABELLE.....	45

CHAPITRE IV. Résultats et discussion

IV.1. Introduction.....	46
IV.2. Résultat et discussion.....	46
IV.2.1. Effet de temp de contact	46
IV.2.2. Effet de la Concentration initiale en colorant	47
IV.2.3. Effet du pH	48
IV.2.4. Effet de la masse d'adsorbant.....	50
IV.3. Les isotherme d'adsorption	51
IV.4. Étude cinétique.....	57
IV.4.1. Le pseudo second ordre	57
IV.4.2. Étude de la diffusion intraparticulaire.....	60
IV.5. Étude comparatif des différents adsorbant.....	63
IV.6. La cinétique d'adsorption pour les différentes adsorbant.....	65
IV.6.1. Le pseudo de second ordre pour les différentes adsorbant	65
IV.6.2. La diffusion intraparticulaire pour différents adsorbants	67
IV.7. Conclusion.....	69

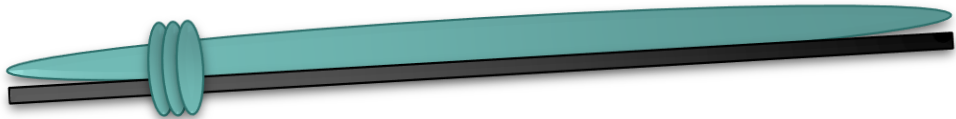
Conclusion Générale

Annexes

Bibliographie



Résumé



Résumé

La présence de colorants dans les effluents industriels constitue un problème important dans plusieurs pays. À cet effet plusieurs méthodes de traitement ont été proposées dans la littérature, parmi ces dernières, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace et présente de nombreux avantages. L'objectif de notre travail est d'étudier l'élimination d'un colorant basique le cristal violet par adsorption sur des écumes de sucre calciné en solution aqueuse. Une série d'expériences ont été réalisées afin d'étudier l'influence, sur la cinétique d'adsorption, de certains paramètres tels que : la masse d'adsorbant, la concentration initiale en colorant et le pH de la solution. Les résultats de cette étude ont montré que la cinétique d'adsorption du cristal violet, suit le modèle du second ordre et peut être décrite par les différents isothermes : Langmuir I et II Freundlich, Temkin et Dubinin - Radushkevich (D-R).

Abstract

Summary The presence of dyes in industrial effluents is a major problem in several countries. For this purpose, several treatment methods have been proposed in the literature, among these, adsorption is considered an effective method and has many advantages. The objective of our work is to study the elimination of a basic dye crystal violet by adsorption on calcined sugar foam in aqueous solution. A series of experiments were carried out in order to study the influence, on the adsorption kinetics, of certain parameters such as: the adsorbent mass, the initial dye concentration and the pH of the solution. The results of this study showed that the adsorption kinetics of crystal violet follows the second order model and can be described by the different isotherms: Langmuir I and II Freundlich, Temkin and Dubinin - Radushkevich (D-R).

ملخص

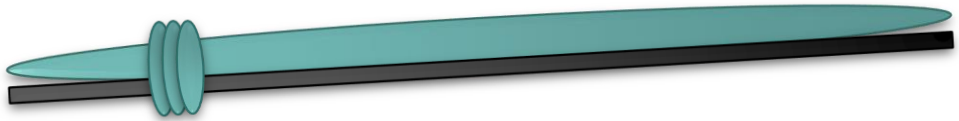
يمثل وجود الأصباغ في الرفافات السائلة الصناعية مشكلة رئيسية في العديد من البلدان. لهذا الغرض ، تم اقتراح العديد من طرق العلاج في الأدبيات ، من بينها ، يُعتبر المتزاز طريقة فعالة وله العديد من المزايا. الهدف من عملنا هو دراسة التخلّص من صبغة الكريستال البنفسجي الأساسية عن طريق المتزاز على رغوة. تم إجراء سلسلة من التجارب من أجل دراسة تأثير عوامل معينة على حركية السكر المكلس في محلول مائي

Résumé

المتزاز مثل : كتلة الممتزات وتركيز الصبغة الأولي ودرجة حموضة المحلول. أظهرت نتائج هذه الدراسة وصفها بمقاييس الحرارة (D-R). أن حركية امتصاص الكريستال البنفسجي تتبع نموذج الدرجة الثانية ويمكن Langmuir I , II Freundlich, Temkin and Dubinin - Radushkevich المختلفة:



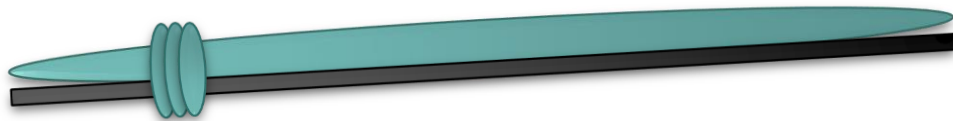
Nomenclature



<i>Symbole</i>	<i>Signification</i>
<i>bt</i>	Constante de Temkin (L/g)
<i>b</i>	Constante de Langmuir (L/mg)
<i>Ce</i>	Concentration du colorant dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L)
<i>C₀</i>	Concentration initiale du colorant (mg/L)
<i>Cs</i>	Concentration de l'adsorbant (g/L).
<i>Ct</i>	Concentration du colorant dans la solution à l'instant t (mg/L)
<i>K1</i>	Constante de vitesse de premier ordre (min ⁻¹)
<i>K2</i>	Constante de vitesse de second ordre (g/mg.min)
<i>Ki</i>	Constante de vitesse de diffusion (mg/g.min ^{0.5})
<i>Kf</i>	Constante de Freundlich
<i>q_{max}</i>	Capacité ultime d'adsorption (mg/g)
<i>qt</i>	Capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
<i>qe</i>	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
<i>R</i>	Constante des gaz parfait (J/mol K)
<i>RL</i>	Facteur de séparation Lettre grecques
<i>β</i>	Coefficient de transfert de matière externe (m/s)
<i>ε</i>	Porosité des particules adsorbantes Abréviation
BA	Boue (de l'industrie du sucre) activé
EC	Les écumes du sucre calciné
Es	Les écume de sucre activé
CV	Le colorant Cristal violet
[adsrb1]	Ecume process 24h Etuve +activé par ZnCl ₂ +2h calcination (pH=7)
[adsrb2]	Ecume process 2h Etuve + activé par ZnCl ₂ +2h calcination (pH=7)
[adsrb3]	Ecume activé 2 h Etuve+ 2h calciné (pH=7)
[adsrb4]	Ecume activé par ZnCl ₂ + 24h Etuve 2h calciné (pH=7)
[adsrb1]	Ecume process activé par Zncl ₂ + 2 h calcination (pH=10)
[adsrb2]	La boue calciné 2h
[adsrb3]	LA BOUE +Etuve 2h + Zncl ₂ +2h calcination (pH=10)
[adsrb4]	La boue activé 24 h Etuve 2h calcination (pH=10)
[adsrb5]	La boue activé 2h Etuve 2h calciné (pH=10)



Liste des Figures



CHAPITRE I

Figure I.1. Le groupement chromophore	11
Figure I.2. Le groupement auxochrome	12
Figure I.3. Les colorants de cuve	13
Figure I.4. Colorant à mordant	13
Figure I.5. Colorant synthétique.....	14
Figure I.6. Types de rejet textiles.....	20

CHAPITRE II

Figure II.1. Illustration du phénomène d'adsorption et d'absorption	26
Figure II.2. Principe du phénomène de l'adsorption	27
Figure II.3. Les types d'adsorption	28
Figure II.4. Schéma de l'adsorption physique	29
Figure II.5. Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	29
Figure II.6. Déplacement du soluté lors de son adsorption	31
Figure II.7. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.....	33

CHAPITRE III

Figure III.1. Les écumes process	42
Figure III.2. La boue de steppe	42
Figure III.3. Ecume process.....	43
Figure III.4. Ecumes active	43
Figure III.5. Four à moufle	43
Figure III.6. La boue calciné	43
Figure III.7. La boue activée	43
Figure III.8. Le dispositif expérimental pour la tenue des Cinétiques	44

CHAPITRE IV

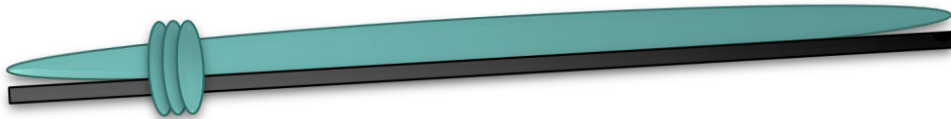
Figure IV.1. Variation du pourcentage d'élimination du cristal violet en fonction du temps de contact $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5,55$; $C_s=2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$	46
Figure IV.2. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal violet en fonction de la concentration initiale ($\text{pH}=5,55$; $C_s=2\text{g/L}$; $T=22^\circ\text{C}$)	47
Figure IV.3. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet (CV) en fonction du temps de contact ($\text{pH}=5,55$; $C_s=2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	48
Figure IV.4. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal violet en fonction du pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_s=2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)	49
Figure IV.5. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet des différentes pH en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s=2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$).....	49
Figure IV.6. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal (CV) en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s=2\text{g/L}$; $\text{pH}=5,55$ et $T=22^\circ\text{C}$).....	50
Figure IV.7. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour différentes masses en fonction du temps de contact ($C_s=2\text{g/L}$; $\text{pH}=5,55$ et $T=22^\circ\text{C}$)	51
Figure IV.8. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur l'adsorbant EC.....	52
Figure IV.9. Isotherme d'adsorption du (CV) sur les écumes calcinées selon le modèle de Langmuir I à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,5$, $C_s=2\text{g/L}$)	53
Figure IV.10. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées selon le modèle de Langmuir II à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$, $C_s=2\text{g/L}$).....	53
Figure IV.11. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées selon le modèle de Freundlich à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$, $C_s=2\text{g/L}$).....	54
Figure IV.12. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur CV selon le modèle de Temkin à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$, $C_s=2\text{g/L}$).....	54
Figure IV.13. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur CV selon le modèle de Dubinin-Raduchkivich à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$, $C_s=2\text{g/L}$)	55
Figure IV.14. Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées ($\text{pH}=5,55$; $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s=2\text{g/L}$)	57

Liste des Figures

- Figure IV.15.** Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes du sucre calciné ($C_0=10\text{mg/L}$ $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s=2\text{g/L}$)58
- Figure IV.16.** Influence de la masse de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes de sucre ($C_0=10\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=5,55$).....58
- Figure IV.17.** Influence de la concentration initiale sur l'application du diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s=2\text{g/L}$) 60
- Figure IV.18.** Influence du pH sur l'application du diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s=2\text{g/L}$) 61
- Figure IV.19.** Influence de la concentration d'adsorbant sur l'application de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s=2\text{g/L}$) 61
- Figure IV.20.** Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour les différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s=2\text{g/L}$; $\text{pH}=7$ et $T=23^\circ\text{C}$)..... 63
- Figure IV.21.** La Variation de rendement d'élimination du cristal violet pour des différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s=2\text{g/L}$; $\text{pH}=7$ et $T=23^\circ\text{C}$)..... 63
- Figure IV.22.** Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour les différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s=2\text{g/L}$ et $T=23^\circ\text{C}$)..... 64
- Figure IV.23.** La Variation de Rendement d'élimination du cristal violet pour des différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s=2\text{g/L}$ et $T=23^\circ\text{C}$)..... 64
- Figure IV.24.** Influence des différents adsorbants sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=7$, $T=23^\circ\text{C}$ et $C_s=2\text{g/L}$)..... 65
- Figure IV.25.** Influence des différents adsorbants sur l'application du modèle pseudo second ordre sur l'adsorption du cristal violet ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $T=23^\circ\text{C}$ et $C_s=2\text{g/L}$)..... 66
- Figure IV.26.** L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cristal violet sur les différents adsorbants ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=7$; $C_s=10\text{mg/L}$ et $T=22,5^\circ\text{C}$)..... 68
- Figure IV.27.** L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cristal violet sur les différents adsorbants ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s=10\text{mg/L}$ et $T=22,5^\circ\text{C}$)..... 68



Liste des Tableaux



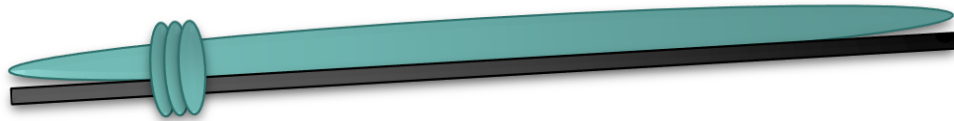
Liste des tableaux



Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes	11
Tableau I.2. Classification technologique des colorants	14
Tableau I.3. Applications des principales classes de colorants aux fibres naturelles et synthétiques (+) : Recommandé, (+) : De moindre importance	20
Tableau II.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	30
Tableau II.2. Signification du facteur de séparation R L	36
Tableau III.1. Caractéristique de cristal violet	41
Tableau IV.1. Paramètres des différents modèles d'adsorption du CV	56
Tableau IV.2. Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de Pseudo second ordre du colorant par les écumes calcinées	59
Tableau IV.3. Les paramètres d'adsorption du cristal violet relatif à la cinétique de diffusion intraparticulaire	62
Tableau IV.4. Paramètre de pH de différentes adsorbant du cristal violet a pseudo de second ordre	67
Tableau IV.5. Les paramètres de diffusion intraparticulaire	69



Introduction Générale



Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement en raison de leur stabilité et, de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement. Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que: le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % de colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides vers les cours d'eau sans traitement préalable [1].

L'élimination de la couleur dans les rejets de teinturerie a fait l'objet de nombreuses études. Parmi les procédés utilisés ont distingués : La coagulation-floculation, le traitement biologique, l'oxydation, l'adsorption etc... [2].

L'objectif principal de notre travail repose sur l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique azoïque cristal violet sur un biomatériau. Ce colorant a été choisi comme modèle d'adsorbat, étant donné sa toxicité. Comme adsorbant notre choix s'est porté sur un biomatériau issu des écumes de sucre provenant de l'usine de GRD LABELLE située à Oulad Moussa.

Les travaux de ce mémoire sont présentés à travers quatre chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et naturels et leurs impacts sur l'environnement, la toxicité et les risques liés aux rejets.

Le second chapitre porte sur le procédé d'adsorption, son application, les différents paramètres ainsi que les modèles cinétiques et isothermes qui régissent le processus d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous exposons le colorant et le déchet industrielle de GRD LABELLE, ainsi que les méthodes expérimentales, propres à l'élimination du colorant basique

Le dernier chapitre, présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions ; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du cristal violet (CV) par les écumes de sucre

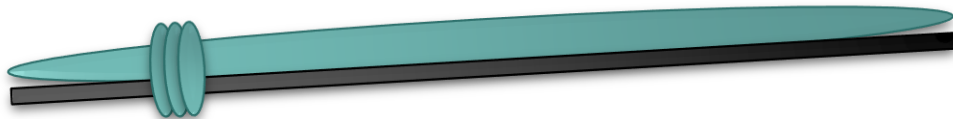
calciné telles que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorants, le pH et la validation de quelques modèles d'isothermes et cinétique d'adsorption.

Enfin, une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus lors de l'élimination du cristal violet par les écumes activées.

CHAPITRE I



Synthèse bibliographique sur les colorants



I.1. Introduction

On désigne par le terme de colorant toute substance colorée, d'origine organique ou minérale, capable de se fixer sur un support (textile, papier, aliment...) et de changer sa couleur. Un colorant peut être une teinture s'il est soluble dans le milieu qu'il colore ou un pigment s'il est insoluble dans ce milieu [3].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement [4].

Dans ce chapitre, nous présentons un aperçu sur les colorants les plus utilisés en industrie textile, en particulier les colorants azoïques.

I.2. Généralité sur les colorants

I.2.1. Historique des colorants

Au milieu du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. En 1856 le chimiste anglais William Henry Perkin (1838-1907) obtient la première matière colorante synthétique appelée mauve (aniline colorant basique), après une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria. Avec la découverte des colorants synthétiques et leur production industrielle les colorants naturels disparaissent progressivement à partir de 1860.

I.2.2. Définitions

Un colorant est un composé chimique coloré, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Ce composé est utilisé pour colorer le textile, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques, les produits cosmétiques, etc. Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques

comportant dans leur molécule certains groupes d'atomes appelés chromophores. D'autres groupes d'atomes peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes (Tableau I.1) [5].

Tableau I.1. Principaux groupements chromophores et auxochromes [5].

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

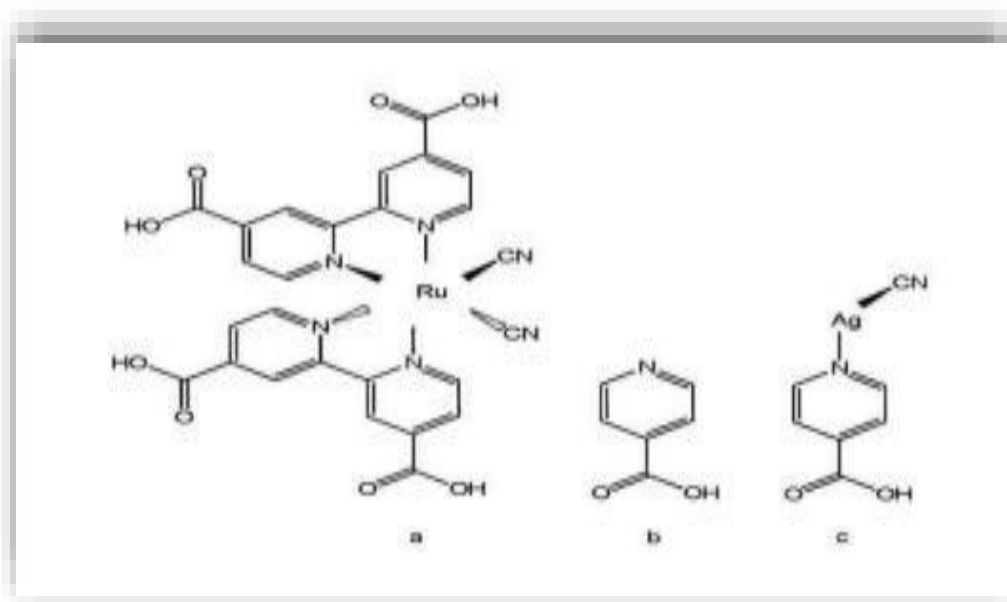


Figure I.1. Le groupement chromophore

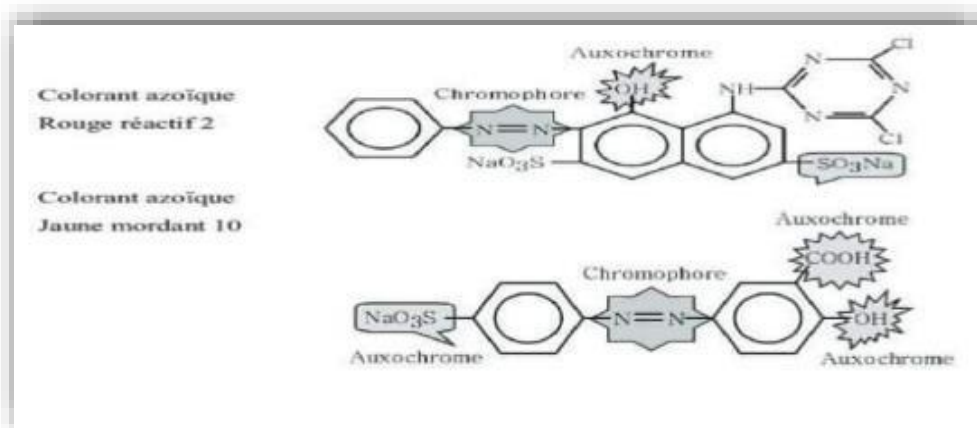


Figure I.2. Le groupement auxochrome

I.3. Nature des colorant

La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation. On distingue deux types de colorants naturels et synthétiques.

I.3.1. Colorants naturels

Ils ont extrait des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant (peu soluble dans l'eau) et les colorants de cuve.

I.3.1.1. Les colorants de cuve

Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques et ainsi que pour celles des polyamides. Leur action se déroule en deux étapes, la première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve (Figure I.1) appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes., leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [6].

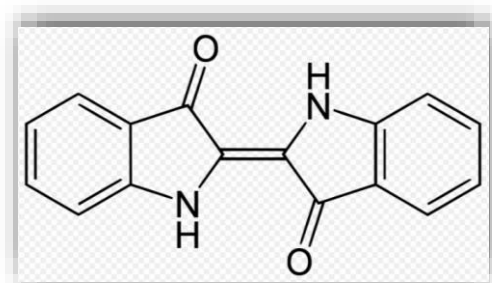


Figure I.3. Les colorants de cuve

I.3.1.2. Les 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 [7].

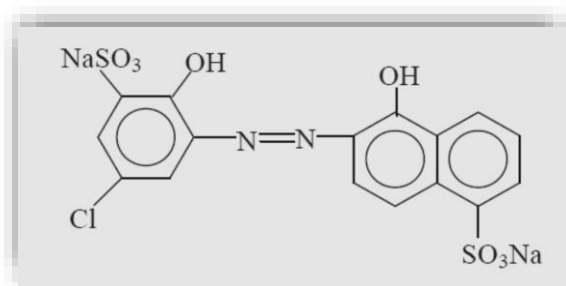


Figure I.4. Colorant à mordant

I.3.2. Colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le Benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont appelés colorants de goudron de houille. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux. (Figure I.5).

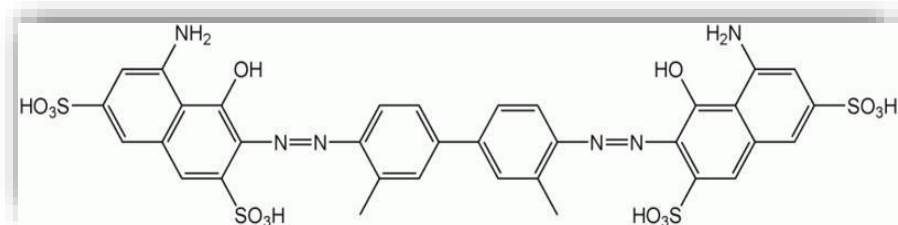


Figure I.5. Colorant synthétique

I.4. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique, tinctoriale, commerciale et selon leurs domaines d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières Plastiques, etc...)

I.4.1. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître les domaines d'utilisation des colorants et leurs propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de fixation...). Les classes d'application des colorants les plus importantes, leurs caractéristiques et leurs utilisations sont répertoriés dans le tableau I.2 [8].

Tableau I.2. Classification technologique des colorants

Classe de colorants	Caractéristique	Utilisations
Colorants acides Métallifères ou non	/	Soie, laine, poils (Mohair, cachemire...)
Colorants à base de Composants azoïques	Fabrication d'un colorant solide avec Fixation dans la fibre solide	Cellulosiques
Colorants basiques	/	Acryliques
Colorants développeurs	/	Coloration Capillaire
Colorants dispersé	Très peu soluble dans l'eau	Polyester Acétate, triacétate de cellulose Polyamide Acrylique PVC Jamais sur les fibres Naturelles

Classification technologique des colorants (Suite)

Classe de colorants	Caractéristique	Utilisations
Agents fluorescents	Colorants blancs avec pouvoir fluorescent qui donnent un aspect plus blanc	Toutes fibres
Colorants alimentaires	/	Coloration des aliments
Colorants formés in situ	/	/
Mordant (au chrome)	Nécessité d'un traitement associé avec un sel métallique pour former une combinaison solide	Laine Polyamide
Colorants naturels	Extraits de sources Naturelles réelles végétales ou animales	/
Colorants réactifs	Liaison covalente avec les fibres Propriétés de brillance et de très bonne tenue au lavage	Cellulosique coton, lin, Laine, soie Certains polyamides
Colorants de cuve	Colorants insolubles Appliqués sous forme soluble réduite puis réoxydés en forme insoluble après absorption par les fibres	Cellulosique
Colorants directs Substantif	Application directe sur les fibres dans les bains neutres Ou alcalins grande réversible	Cellulosique, soie
Base d'oxydation	/	Coloration capillaire
Coloration soluble dans les solvants	/	Matière plastique
Pigments	Insoluble dans l'eau (contrairement aux colorants) : colorations sans opération chimiques de teinture	Toutes fibres textiles plastiques Encres Peintures

I.4.2. Classifications chimiques

La classification selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore nous pouvons citer :

I.4.2.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ils constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [9,10]. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [11,12]. Ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et

Sont très résistants à la biodégradation [12].

I.4.2.2. Les colorants anthraquinoniques

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [13]. Ils constituent la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

I.4.2.3. Les colorants triphénylméthanes

Ces colorants dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [14].

I.4.2.4. Les colorants indigoïdes

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales [15,16].

I.4.2.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un électro- donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel [17,16].

I.4.2.6. Les colorants xanthène

Les colorantes xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs Lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [18].

I.4.2.7. Les phtalocyanines

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

I.4.3. Classification tinctoriale

Ces colorants basés sur la solubilité de colorants dans le bain de teinture et l'affinité entre le colorant et la fibre. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes.

I.4.3.1. Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à la présence d'un ou de plusieurs groupes sulfoniques ou carboxyliques dans la molécule du colorant. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles. Certains colorants acides ont été sélectionnés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamide et de polyacrylonitrile, ce qui permet d'obtenir des coloris très vifs. [19].

I.4.3.2. Les colorants basiques ou cationiques

C'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. [19].

I.4.3.3. Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. 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 dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [20].

I.4.3.4. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [17].

I.4.3.5. Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule (21).

I.5. Les domaines d'application des colorants

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés. On peut citer quelques applications essentielles [22] :

- Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres ;
- Teintures du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teintures du cuir et des fourrures ;
- Teintures du papier et du parchemin ;
- Teintures du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la teinture ;
- Préparation de couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiment.
- L'application des différentes classes de colorants peut être résumée sous forme de tableau I.2.

I.6. Impact des rejets de colorants

Pour une meilleure qualité de coloration des textiles, généralement les colorants sont utilisés en excès ce qui induit de grand rejet, et les eaux deviennent fortement contaminées à des concentrations très élevées, Ces rejets sont toxiques pour la majorité des organismes vivants. L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels. Ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration. Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement. On en distingue deux catégories (figure 14 : Types de rejet textiles) [23].

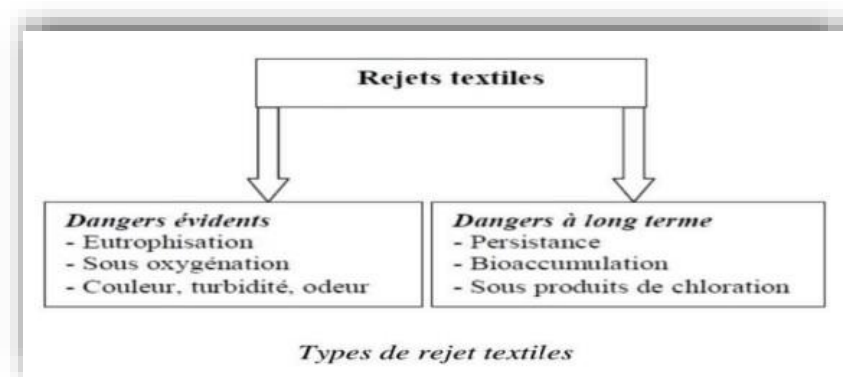


Figure 1.6. Types de rejet textiles

Tableau I.3. Applications des principales classes de colorants aux fibres naturelles et synthétiques
(+): Recommandé, (+): De moindre importance [24]

Colorants	Coton	Laine (soie)	Dérivés de la cellulose	Polyamides	Polyesters	Polyacrylonitrile	Poly propylène
anionique (acide)		+		+		+	
cationique (basique)	+	+	+	+	+	+	
au soufre	+		(+)	(+)			
de cuve	+		+				
Dispersif			+	+	+	+	+
Pigments				+	+	+	+
pour mordant	(+)	+		+			
réactif	+	(+)		(+)			

I.7. Les colorants et leur impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (1 mg L⁻¹). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I.7.1. 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, alors 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides (Figure 13) [25].

I.8. Toxicité des effluents textiles

Les substances colorées peuvent engendrer des effets toxiques indirects à savoir la réduction de la lumière sur le milieu aquatique qui va causer des perturbations au sein des organismes aquatiques. Presque la totalité des matières colorantes employées sont du type synthétique [26].

Les colorants présentent des teneurs en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques et la rupture des liaisons azoïques (colorants azoïques) entraîne la formation d'amines primaires toxiques. L'azote ammoniacal provenant de cette dégradation peut exercer un effet toxique sur les organismes en quelques heures [27].

L'étude menée sur la biotransformation des colorants azoïques a montré qu'approximativement 130 des 3200 colorants azoïques se dégradent en amines aromatiques cancérigènes [28].

D'autres travaux portés sur l'étude de la toxicité du colorant noir réactif vis-à-vis de la Daphnie magna ont montré qu'une concentration de 75mg/L provoque 25% d'immobilisation des daphnies

pendant une durée de 24 heures alors que pour une dose de 100 mg/L, la toxicité est de 100% pour la même durée d'exposition [29].

I.9. Aperçu sur le cristal violet (CV)

Le CV est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanés. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier [30].

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer [31]. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

I.10. Méthodes de traitement des effluents colorés

Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, d'où une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants.

Le traitement des colorants, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement, assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...), et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [32] :

a) Biologique

- Traitement aérobie.
- Traitement anaérobie.

b) Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que Na Cl et H₂O₂).
- Résine échangeuse d'ions.

c) Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),
- Incinération.
- Adsorption (sur charbon actif).

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre.

I.11. Conclusion

Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans des nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc...). Les rejets chargés en colorants posent des problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer, il est par conséquent indispensable de traiter ces rejets par différents procédés physico-chimique ainsi que biologique.

Le second chapitre porte sur le procédé d'adsorption, son application, les différents paramètres ainsi que les modèles cinétiques et isothermes qui régissent le processus d'adsorption.

Dans le troisième chapitre, nous exposons le colorant et le déchet industrielle de GRD LABELLE, ainsi que les méthodes expérimentales, propres à l'élimination du colorant basique

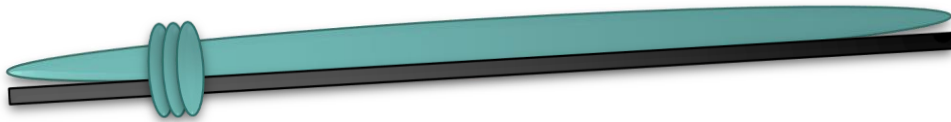
Le dernier chapitre, présente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions; l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du cristal violet (CV) par les écumes de sucre calciné telles que : la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH et la validation de quelques modèles d'isothermes et cinétique d'adsorption.

Enfin, une conclusion synthétisant les principaux résultats obtenus lors de l'élimination du cristal violet par les écumes activées.

CHAPITRE II



Le phénomène d'adsorption



II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette recherche appliquée, c'est l'adsorption. De sa découverte historique à ses nombreux types, méthodes et études des différents modèles cinétiques et isothermes.

II.2. Historique

L'adsorption a été observé initialement dans les liquides par Lowitz en 1785, La première application industrielle a été réalisée quelques années plus tard dans une raffinerie de canne à sucre pour décolorer les sirops. En 1860, le charbon de bois a été utilisé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux. Par la suite début du 20ème siècle les techniques d'adsorption sont développées grâce aux connaissances scientifiques. Durant la première guerre mondiale, les capacités de purification par le charbon actif ont été mises en évidence dans plusieurs applications [33].

II.3. Généralité sur l'adsorption

Une des techniques très fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants textiles. L'adsorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides appelés adsorbants [34].

Plusieurs définitions ont été données pour décrire ce phénomène :

- L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un liquide.
- L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles : liquide/solide ou gaz/solide, on parlera donc du couple adsorbât/adsorbant.
- L'adsorption peut aussi être définie comme étant une opération physique de séparation des mélanges, celle-ci permet l'élimination d'une substance en phase gazeuse ou liquide, par une autre phase [35].

- La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbés détachent du substrat [36].

II.3.1. Définition

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, l'adsorbant. Pendant des décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls adsorbants utilisés dans les filières de traitement d'eaux. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages : elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [37].

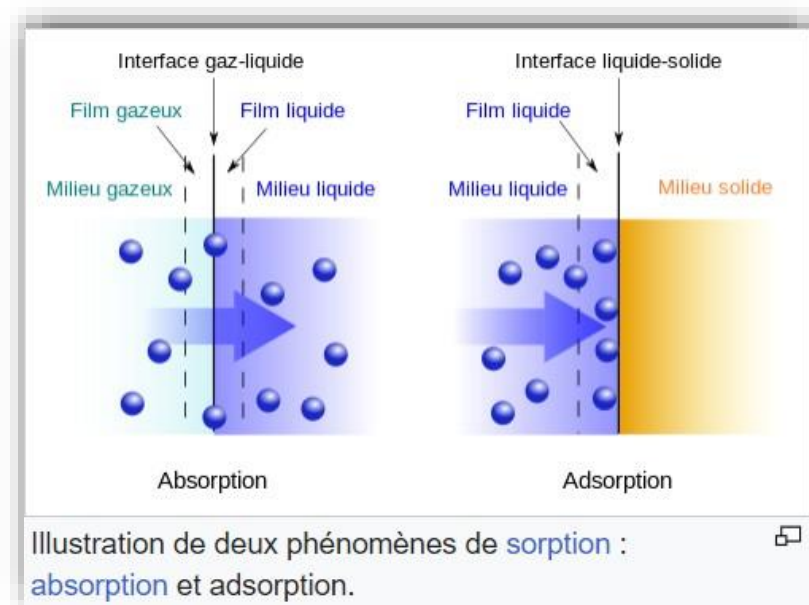


Figure II.1. Illustration du phénomène d'adsorption et d'absorption

II.3.2. Principe

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide. [38]

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme « Surface » doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO\dots$).

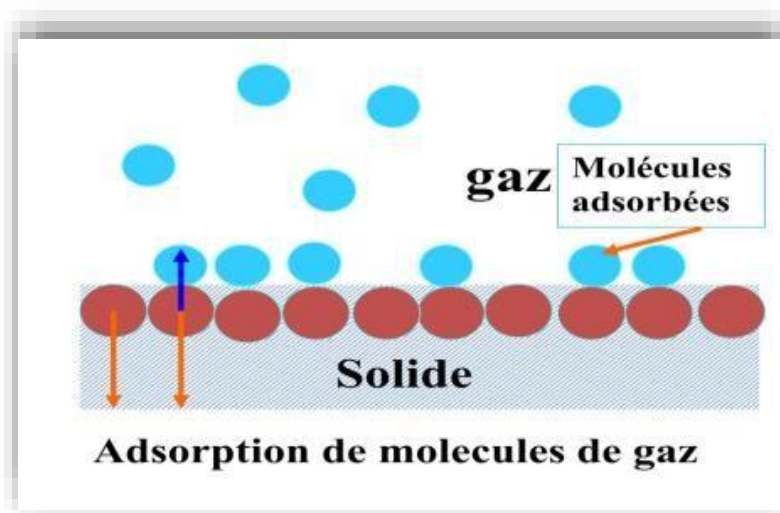


Figure II.2. Principe du phénomène de l'adsorption

II.3.3. Types d'adsorption

Selon l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption :

- Adsorption physique "physisorption".
- Adsorption chimique "chimisorption".

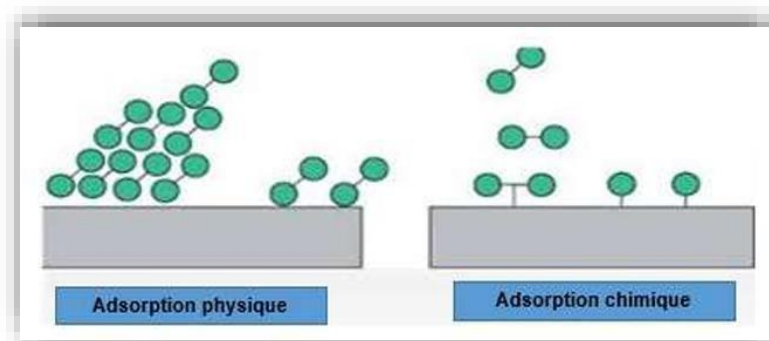


Figure II.3. Les types d'adsorption

II.3.3.1. Adsorption physique

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. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mol. Cette énergie est l'ordre de celle des processus pour lequel domine la diffusion. Aucune énergie d'activation n'intervient mais des forces électrostatiques peuvent s'immiscer [39].

Ce type d'adsorption se caractérise par [40] :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre (dépendant de la température, de la concentration et de la pression) entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

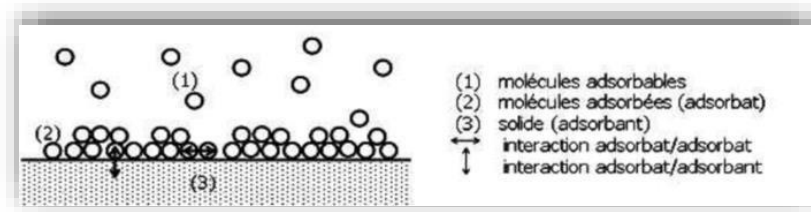


Figure II.4. Schéma de l'adsorption physique [41]

II.3.3.2. Adsorption chimique

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison 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 réactions de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant [40].

La chimisorption caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption est comparable aux chaleurs de réaction (40 à 100 kJ/mole), environ 10 fois supérieures celles de l'adsorption physique
- La non réversibilité.
- Une spécificité (propriété utilisée par la catalyse hétérogène).

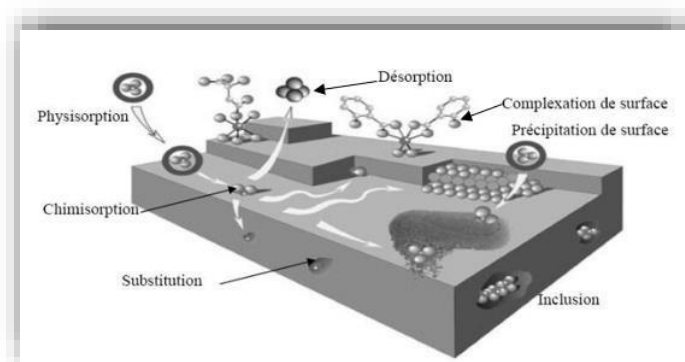


Figure II.5. Les principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide (d'après Manceau et al. 2002)[42]

Tableau II.1. Principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [43]

Propriété	Adsorption physique	Adsorption Chimique
Nature des interactions	Liaisons faibles (forces de Van der Waals)	Liaison fortes (grande affinité adsorbant-adsorbat)
Quantité adsorbée	Possibilité de la superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)
Caractère de la surface	Plus ou moins homogène	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique
Caractéristique du phénomène	Non spécifique	Spécifique
Chaleur d'adsorption	De 2 à 6 Kcal/mol	20 à 50 Kcal /mol
Vitesse d'adsorption	Rapide sauf s'il Ya diffusion dans les micropores	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation
Réversibilité du phénomène	Très marquée	Limitée
Mobilité des espèces adsorbée	Très grande	Limitée
Influence de l'élévation de la température	Diminue avec L'augmentation de la Température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface

II.3.4. Description du mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât (molécule qui s'adsorbe) vers une phase solide (l'adsorbant) avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant peut être décomposé en quatre étapes selon la figure I-1 :

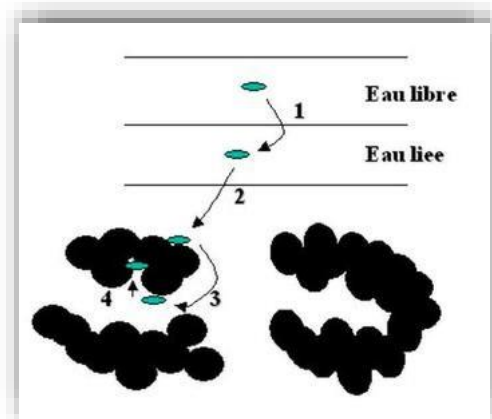


Figure II.6. Déplacement du soluté lors de son adsorption [44]

Les étapes de déplacement sont :

- Etape 1 : transfert de la particule (très rapide).
- Etape 2 : déplacement de la particule liée jusqu'à être en contact de l'adsorbant (rapide).
- Etape 3 : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (lente).
- Etape 4 : adsorption dans les micropores (très rapide) [44].

II.3.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

II.3.5.1. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [45].

II.3.5.2. L'influence de l'adsorbat

L'adsorption est influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [46].

II.3.5.3. Effet de la température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature de molécules adsorbées [48].

II.3.5.4. Effet de la surface spécifique

L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. Généralement, la surface spécifique externe ne représente qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par broyage de la masse solide [47].

II.3.5.5. Effet de l'agitation

Le type d'agitateur utilisé et l'intensité de l'agitation ont une influence parfois non négligeable sur la quantité adsorbée [49].

II.3.5.6. L'effet du pH

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge superficielle de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires.

II.3.5.7. Effet de la concentration

L'équilibre d'adsorption, qui s'établit entre les concentrations de la phase solide et de la phase liquide, dépend de la concentration initiale des substances adsorbables [50].

II.3.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques [51] [52].

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (\text{II.1})$$

V : Volume de la phase liquide (L).

C_0 : Concentration initiale dans la phase liquide (mg/L).

C_e : Concentration dans la phase liquide à l'équilibre (mg/L).

q_e : Quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

m : Masse d'adsorbant (g)

Les isothermes d'adsorption permettent essentiellement :

- De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.
- De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

II.3.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

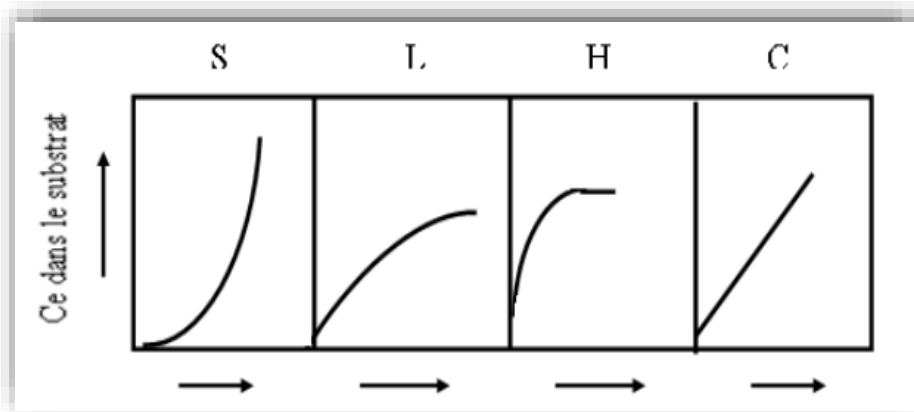


Figure II.7. Classification des isothermes d'adsorption selon Giles.

Cette classification tient compte d'un certain nombre d'hypothèses [53] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.

- L'orientation des molécules à la surface. Les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- En fin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

❖ Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attractive latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules, isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [53].

❖ Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [53].

❖ Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. La modélisation simplifiée de l'adsorption avec une isotherme linéaire n'est pas adaptée pour décrire l'adsorption d'un grand nombre de polluants. On a recourt dès lors aux isothermes de Freundlich ou de Langmuir [53].

❖ Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de VAN DER WAALS. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules (un seul groupe fonctionnel) de soluté sont adsorbées verticalement et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [53].

II.3.6.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, par une équation mathématique.

II.3.6.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir [54] est un modèle théorique en couches mono-moléculaire basé sur les hypothèses ci-après :

- Existence de sites définis d'adsorption (adsorption localisée) ;
- Une seule molécule adsorbée par site ;
- Tous les sites sont énergiquement équivalents ;
- Absence d'interaction entre molécules de sites adjacents ;
- Formation d'une couche mono-moléculaire sur la surface du solide

L'isotherme de Langmuir a pour expression :

$$q_e = q_{\max} \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (\text{II.2})$$

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g),

b : La constante de Langmuir (L/mg).

Les formes exploitées les plus courantes sont données par les équations II.5 et II.6 qui permettent de déduire graphiquement la capacité ultime q_{\max} et la constante de Langmuir b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max} C_e} \quad \text{Langmuir I} \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{max}} + \frac{1}{bq_{max}} \quad \text{Langmuir II} \quad (\text{II.4})$$

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L , défini par [55] et repris par [56] :

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Tableau II.2. Signification du facteur de séparation R_L [55]

Valeur de R_L	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Irréversible

II.3.6.2.2. Model de FREUNDLICH

L'isotherme de Freundlich [57] est un isotherme empirique basée sur les hypothèses :

- Possibilité d'une adsorption infinie (pas de phénomène de saturation) ;
- Existence de multicouches ;
- Possibilités d'interaction entre les espèces adsorbées ;
- Distribution hétérogène des énergies d'adsorption ;
- Surface non homogène. L'isotherme d'adsorption de Freundlich, indique que la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant donnée est en fonction de la concentration de la solution à l'équilibre, elle est donnée par l'équation ci-après :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.5})$$

Où K_f ($mg (1-n) \cdot L n \cdot g^{-1}$) et n (sans dimension) sont des constantes expérimentales associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant. Leur détermination se fait par linéarisation de l'équation II.2. Le paramètre n est un indicateur de l'affinité et de la capacité du couple adsorbant/polluant : pour $n > 1$,

L'adsorption est favorable et pour $n < 1$ elle est défavorable. Si $1/n$ tend vers 1, l'isotherme devient linéaire donc de type C. La linéarisation de l'équation II.2 par passage à une échelle logarithmique donne les constantes de Freundlich (K_f et n) :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C \quad (\text{II.6})$$

Avec :

Q_e : Quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : Constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

La linéarisation de l'isotherme de Freundlich est obtenue par représentation des données en Coordonnées logarithmiques selon

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.7})$$

II.3.6.2.3. Isotherme de TEMKIN

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre les molécules adsorbées [58].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{Rt}{b_T} \ln a_T C_e \quad (\text{II.8})$$

a_T : Constante de Temkin (L/g),

b_T : Variation de la chaleur d'adsorption (J/mol),

R : Constante de gaz parfait (8.314 J/ mol k),

T : Température en (K).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_r} \ln a_r + \frac{RT}{b_r} \ln C_e \quad (\text{II.9})$$

II.3.6.2.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

Le modèle de Dubinin-Radushkevich ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant, comme le modèle de Langmuir [59]

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \exp(-\beta \xi^2) \quad (\text{II.10})$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{II.11})$$

Où :

ε : Le potentiel de Polanyi

β : Une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}^2 \text{KJ}^{-2}$),

T : Température ($^{\circ}\text{K}$).

L'isotherme de D-R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{II.12})$$

II.3.7. La cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La littérature rapporte plusieurs modèles cinétiques nous présentons ci-dessous les modèles les plus utilisés pour l'adsorption de solutés en solution liquides.

II.3.7.1. Modèle du pseudo-premier ordre

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

$$\frac{dq}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{II.13})$$

Avec q_e , déterminée expérimentalement, représentant la quantité maximale adsorbée (mg/g), et K_1 la constante du taux d'adsorption du premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (\text{II.14})$$

II.3.7.2. Modèle de second-ordre

Le modèle du deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante [60] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{II.15})$$

Sa forme linéaire s'écrit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{II.16})$$

K_2 : Constante de vitesse du second ordre ($\text{g.m g}^{-1}\text{min}^{-1}$).

K_2 et Q_e sont déterminés en traçant $\frac{t}{q_t}$ n fonction de t.

II.3.7.3. Modèle Diffusion interne ou intraparticulaire

La cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuie généralement sur des travaux de WEBER et MORRIS (1963) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur du charbon actif. Ces travaux montrent que la concentration en adsorbât (C_t) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ($t^{1/2}$), dont la pente est assimilée à la constante de vitesse (K_{int}) [29].

$$q_t = K_i t^{1/2} + C \quad (\text{II.17})$$

Avec :

K_i : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (g. mg⁻¹.min^{-1/2}).

C : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g).

La représentation de q t en fonction de t^{1/2} permet de calculer la constante de vitesse K_i

II.3.8. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les cas suivants [62] :

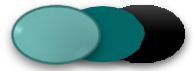
- Séchage.
- Traitement des huiles.
- Traitement des gaz ; Industrie textile.
- Décoloration et traitement des eaux.

II.4. Conclusion

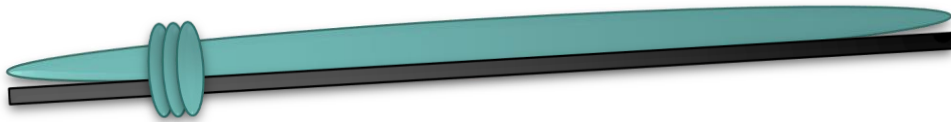
Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption.

Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes.

CHAPITRE III



Partie pratique



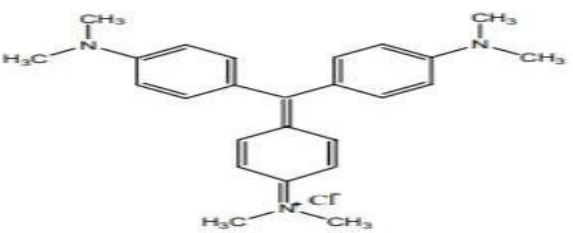
III.1. Introduction

Ce chapitre porte sur la présentation du colorant étudié le cristal violet ainsi que l'adsorbant issu des déchets de sucre. Le protocole expérimental du procédé d'adsorption ainsi que le mode d'activation sont décrits dans ce chapitre.

III.2. Présentation du colorant

Le colorant basique cristal violet (CV) est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanes, utilisé en microbiologie : dans la coloration de Gram et dans certains milieux sélectifs (par exemple dans la gélose de Drygalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif) et utilisé aussi comme un indicateur coloré de pH. Ces caractéristiques sont représentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristique de cristal violet

Caractéristiques	Colorant
Nom commercial	Cristal Violet
Structure chimique développée	
Formule	C ₂₅ H ₃₀ N ₃
Masse Molaire	407.9796 g/mol
pH de stabilité	2.0
Température de fusion	215°C
Couleur	Brillant violet
Odeur	Inodeur
Solubilité dans l'eau à 25°C	4 g/L
Apparence	Poudre vert foncé (Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a un couleur violet)
λ max	589 nm
Etat physique	Poudre

III.3. Adsorbants

Pour éliminer le colorant cristal violet en solution aqueuse, on a utilisé comme adsorbants les écumes sucrières proviennent de la GRD LABELLE situe à Oulad moussa, on a deux types de déchets les écumes process de couleur beige et la boue de steppe de couleur marron. Ces déchets sont lavés plusieurs fois à l'eau distillées, séché puis broyés et tamisés on obtient alors une poudre fine très léger.



Figure III.1. Les écumes process



Figure III.2. La boue de steppe

III.4. Activation des écumes de sucre

Une fois récupérer les écumes de sucre sous forme de poudre, elle séché à l'air libre, ensuite on l'introduit dans une étuve à 100 °C pendant 2 et 24 heures, une fois récupéré, elle est broyée, stockée pour la préparation des différents charbons. Pour l'imprégnation on a choisi $ZnCl_2$ comme agent activant de masse variable (0 à 1 g). Le mélange écume / $ZnCl_2$ est mis sous agitation magnétique, pour une meilleure homogénéisation et favoriser le contact, le mélange est ensuite introduit dans une étuve pendant 24h à une température 100°C. Une fois séché et broyé la poudre subit une calcination à 500°C pendant 2 heures.

Pour une meilleure homogénéisation et pour favoriser le contact, le mélange est ensuite laissé à l'étuve pendant 24h à une température 100°C après tous ces étapes la matière récupérer subit a une carbonisation à 500°C pendant 24h.

❖ Les écumes process



Figure III.3. Ecume process **Figure III.4.** Ecumes activé **Figure III.5.** Four à moufle

❖ La boue de stepe



Figure III.6. La boue calciné

Figure III.7. La boue activée

III.5. Protocole expérimentale de l'adsorption du colorant

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur d'un litre, on a introduit 2g de déchet calciné (écume du sucre calciné) dans un litre de solution synthétique de colorant cristal violet de concentration initiale 10 mg/L, l'ensemble est soumis à une agitation magnétique (ScichemTeeh) pendant 90 min (Figure III.6). Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers, La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par centrifugation (Hettich) pendant 10 min. Les filtrats sont analysés par spectrophotomètre à UV Visible (Biotech

Engineering Management Co.Ltd. (UK) (VIS-7220G), la longueur d'onde correspondant au maximum d'adsorption obtenue par balayage est de 589 nm. Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en colorant, pH, température et masse de l'adsorbant. La capacité d'adsorption et le rendement d'adsorption ont été calculés en utilisant la formule III.1.

$$qt = \frac{C_t - C_0}{C_s} \quad (\text{III.1})$$

Où :

q_t : est la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

C_0 : est la concentration initiale en colorant (mg/L).

C_t : est la concentration en colorant à l'instant t (mg/L).

C_s : est la concentration de l'adsorbant (g/L).

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C} \quad (\text{III.2})$$

Où :

R : est le rendement d'adsorption

C_0 : est la concentration initiale en colorant (mg/L)

C_t : est la concentration de colorant à l'instant t (mg/L)



Figure III.8. Dispositif expérimental pour la tenue des cinétiques

III.6. Présentation de lieu de stage, GRD LABELLE



III.6.1. Création

C'est une société par action a été créé à la fin des années 1980, le groupe labelle a débuté son activité d'abord dans le négoce international de denrées alimentaires et leur distribution sur le marché local : margarine, café, sucre, lait en poudre, légumes secs ..., devenant rapidement un acteur économique majeur au plan national, du conditionnement et de la distribution des produits alimentaires.

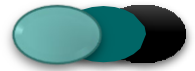
Ensuit grâce à une politique soutenue d'investissement dans son domaine d'activité initiée des les années 1990, le groupe labelle est devenu aujourd'hui une grande entreprise agroalimentaire d'envergure nationale, employant 2300 collaborateurs et exploitant des usines modernes et performantes implantées sur tout le territoire national, à travers plusieurs sites principaux, parmi ces derniers en trouve la spa GRD LABELLE.

III.6.2. GRD LABELLE

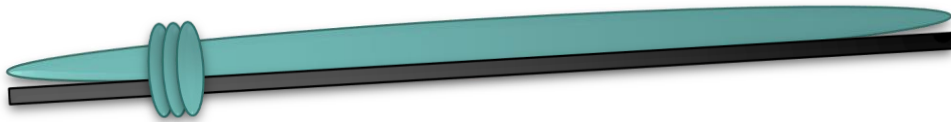
Est une raffinerie de sucre, située à 35 km d'Alger est entrée en fonctionnement en 2016.Ou le groupe labelle a construit en partenariat avec le groupe cristal union une raffinerie d'un capital social 7911450000da et d'une capacité actuelle de 1000t/j qui passera un délai rapproché à 1300t/j.

La raffinerie produit un sucre industriel haut de gamme aux normes internationales du sucre de bouche de 1 ère qualité qui est commercialisé en sac de 25 kg ,50kg, big-bag de 1100 kg et en vrac, en plus des sous-produits commercialisables consistant en de la mélasse et des écumes.

CHAPITRE IV



Résultats et discussion



IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons étudier l'efficacité de l'adsorption d'un colorant textile basique le cristal violet (CV) par les écumes du sucre calciné, pour différents paramètres expérimentaux (pH, concentration du CC, concentration initiale du colorant et la masse de l'adsorbant).

Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude des équilibres relatifs à la cinétique et aux différents isothermes d'adsorption pour prévoir le mode de fixation.

IV.2. Résultat et discussion

IV.2.1. Effet de temp de contact

La cinétique d'adsorption du cristal violet sur le déchet calciné en fonction du temps de contact a été réalisée dans des conditions optimale de température 22°C à pH égale à 5,55 et pour une masse d'adsorbant de 2g/L. Le meilleur rendement d'élimination été atteint au bout de 30min et est égale à 92,9 %.

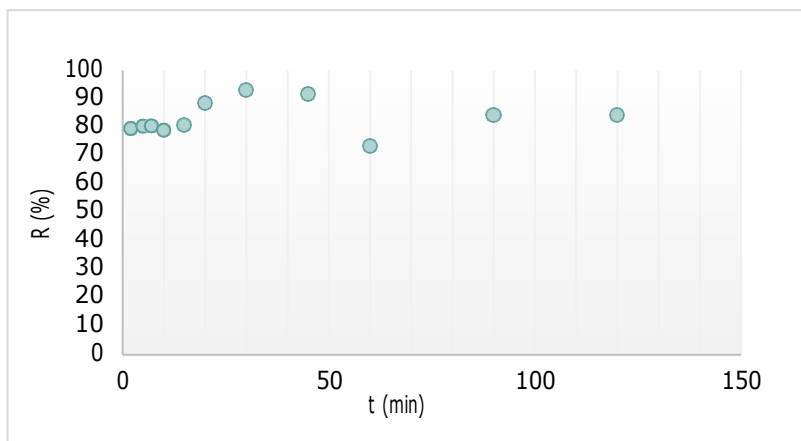


Figure IV.1. Variation du pourcentage d'élimination du cristal violet en fonction du temps de contact $C_0=10\text{mg/L}$, $\text{pH}=5,55$; $C_s= 2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$

IV.22 Effet de la Concentration initiale en colorant

La concentration initiale en adsorbat fournit une force motrice importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse des colorants entre les phases aqueuses et solide [64]. Dans cette étude nous avons suivie l'évolution de la capacité d'adsorption et du pourcentage d'élimination du cristal violet (CV), pour cela des solutions avec des concentrations initiales en colorant variables de 5 à 80 mg/L, on était préparé avec une concentration en adsorbant de 2 g/L, les résultats sont représentés sur la figure IV.2 et IV.3.

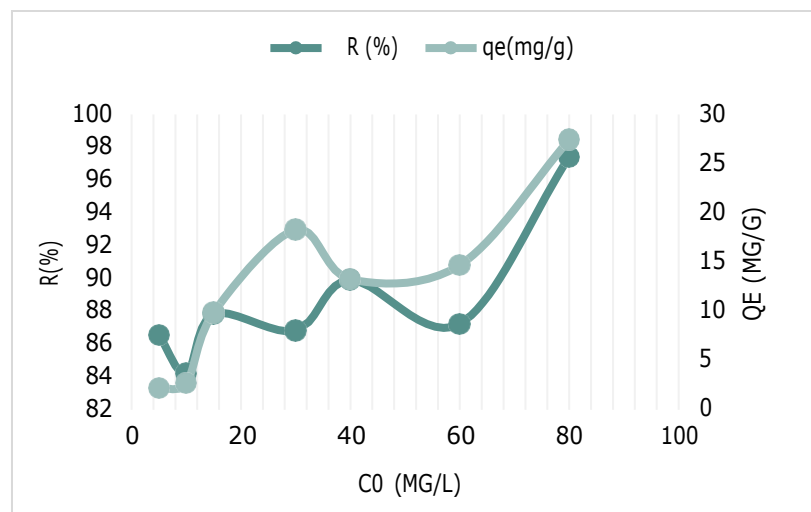


Figure IV.2. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal violet en fonction de la concentration initiale (pH=5,55 ; $C_s=2\text{g/L}$; $T=22^\circ\text{C}$)

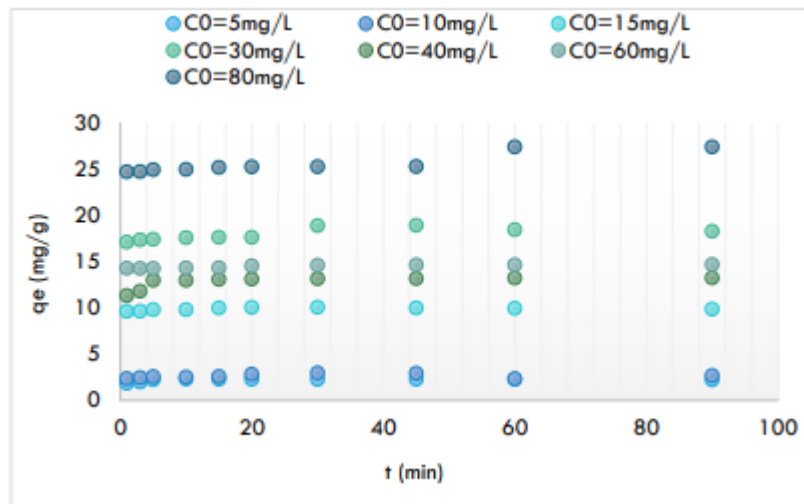


Figure IV.3. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet (CV) en fonction du temps de contact (pH=5,55 ; $C_s = 2$ g/L et $T = 22^\circ\text{C}$)

La figure IV.2 montre que le rendement d'élimination et la capacité d'adsorption évoluent de la même manière, pour une concentration de 80mg/L et atteint un pourcentage de 97.4% et une capacité de fixation de 27,42 mg/g. Dans la (Figure IV.3) on observe qu'une augmentation de la concentration du cristal violet de 5 à 80mg/L induit une augmentation de la capacité d'adsorption de 1,85 à 27,42mg/g.

IV.2.3 Effet du pH

Le pH initial des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer la charge de la surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbant et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du cristal violet en utilisant 1L de colorant de concentration 10mg/L pour des pH différents, une

Chapitre IV : Résultats et discussion

température 22°C et un temps de contact de 90 min, la quantité d'adsorbant utilisée est égale à 2g. Les résultats sont représentés sur la figure IV.4.

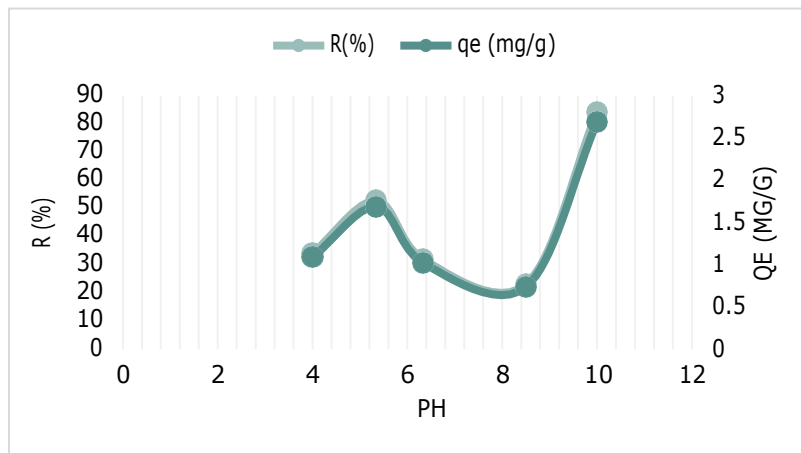


Figure IV.4. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal violet en fonction du pH ($C_0=10\text{mg/L}$, $C_s= 2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

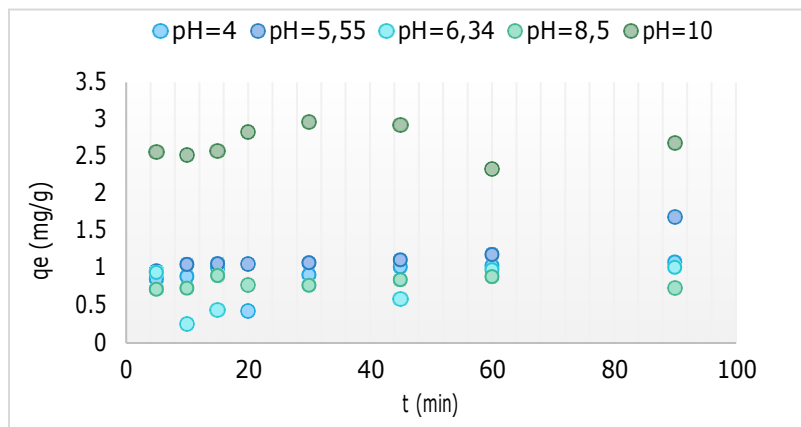


Figure IV.5. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet des différents pH en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s= 2\text{g/L}$ et $T=22^\circ\text{C}$)

À travers la figure IV.4, on constate que pour un pH de 10 une augmentation significative de la quantité adsorbée et du taux d'élimination, il atteint 2,68 mg /g et 84,18% respectivement.

À partir des résultats illustrés par la Figure IV.5, on constate une augmentation de la capacité d'adsorption en fonction du pH jusqu'à la stabilisation autour pH=6, cela peut être expliqué par la faible interaction des ions du CV avec les sites de l'adsorbant qui sont chargés positivement pour

des pH inférieur à pH_{pzc} 6 et entourés par les ions H^+ . Par contre à pH élevé, la concentration en H^+ diminue et la surface de l'adsorbant est chargée négativement ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [64] Nous remarquons également que l'adsorption de CV est plus favorable en milieu basique (pH =10).

IV24 Effet de la masse d'adsorbant

Afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant sur l'élimination du colorant, des volumes d'un litre de la solution de colorant à 10 mg/L ont été mis en contact avec des masses d'adsorbant comprises entre 0,25 à 6 g.

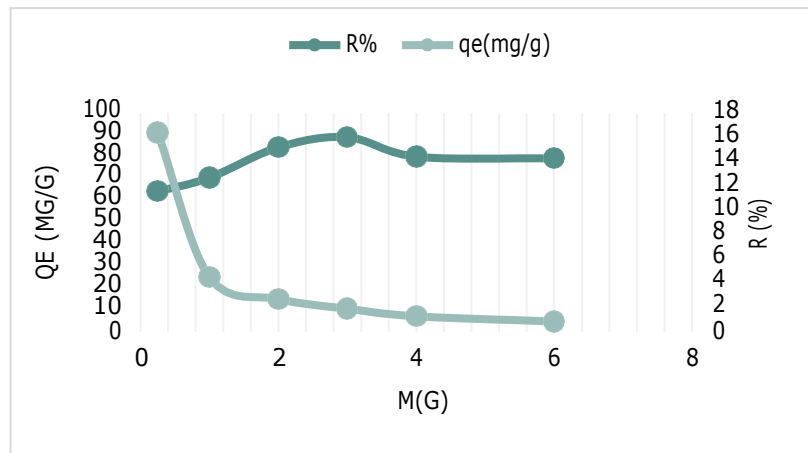


Figure IV.6. Variation de la capacité et du rendement d'élimination du cristal (CV) en fonction de la masse d'adsorbant ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s=2\text{g/L}$; $pH=5,55$ et $T=22^\circ\text{C}$)

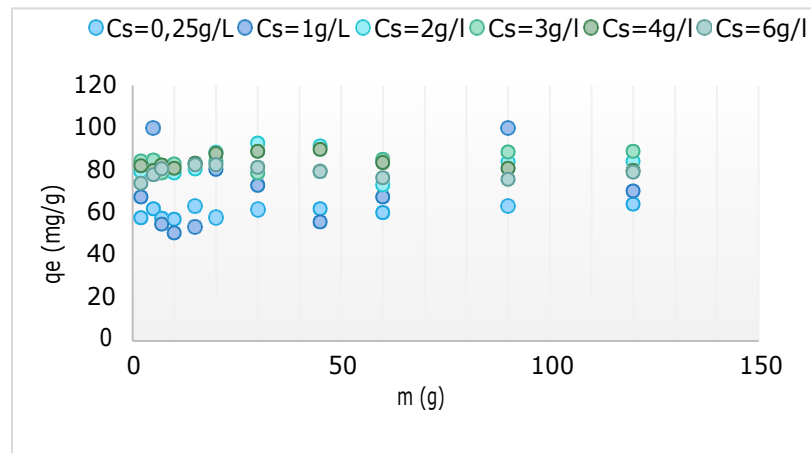


Figure IV.7. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour différentes masses en fonction du temps de contact ($C_s=2\text{g/L}$; $\text{pH}=5,55$ et $T=22^\circ\text{C}$)

Comme on peut le voir dans la figure IV.6, Le pourcentage d'élimination du cristal violet est passé de 64,16 à 88,96 % pour la concentration en adsorbant de 0,25 et 3 g/L respectivement, au-delà de cette masse on remarque une diminution du rendement qui atteint 79,26% pour une masse d'adsorbant égale à 6 g/L. Cependant, la quantité de cristal violet adsorbée, q_e (mg/g), à diminuer de 16,38 à 0,84 mg/g avec l'augmentation de la concentration de l'absorbant. Cela est dû au nombre élevé de sites d'adsorption saturés au cours du processus d'adsorption. Des résultats similaires ont déjà été rapportés par d'autres chercheurs [66].

IV. 3. Les isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et un adsorbat, elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e à une température constante [66] [63].

Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série de mesure d'adsorption en système batch à différentes concentrations en colorant variant de 5mg/L à 80mg/L. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs optimales. Les résultats obtenus montrent que l'allure de la courbe (Figure IV.8) est de de type C d'après la classification de Gilles et al pour l'adsorption liquide-solide.

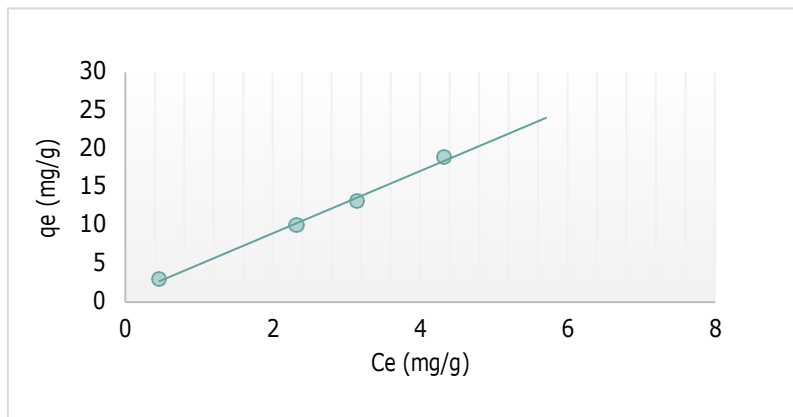


Figure IV.8. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur l'adsorbant EC

Les isothermes de cette classe (type C) se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libre reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés cours de l'adsorption. Le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase solide et celle en solution est constante quelle que soit la concentration [67].

Les paramètres des isothermes d'adsorption sont généralement estimés par la méthode de la régression linéaire [68-69]. La plupart des travaux étaient basés sur la valeur de R^2 (coefficient de détermination linéaire). Cependant, l'utilisation uniquement de R^2 peut ne pas être suffisante pour comparer la qualité de la modélisation. Pour cela , nous avons procédé à la détermination des constantes des modèles d'adsorption ,Langmuir I et II , Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevitch a partir des droites représentés sur les figures IV.9-IV13.

Isotherme de Langmuir I

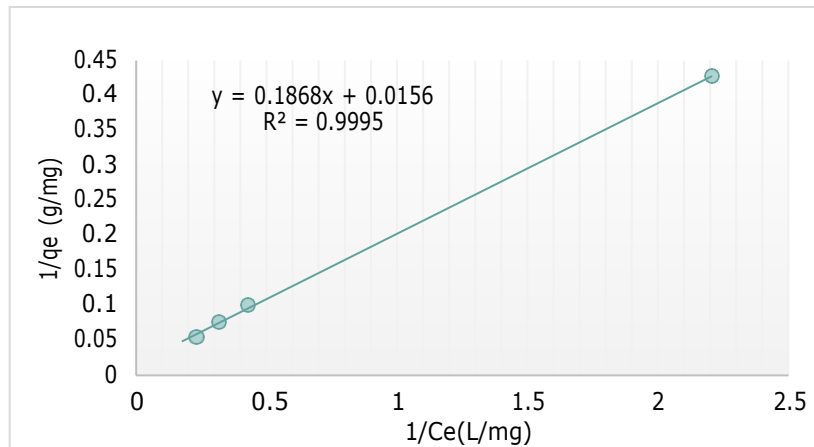


Figure IV.9. Isotherme d'adsorption du (CV) sur les écumes calcinées selon le modèle de Langmuir I à ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,5$, $C_s=2\text{g/L}$)

Isotherme de Langmuir II

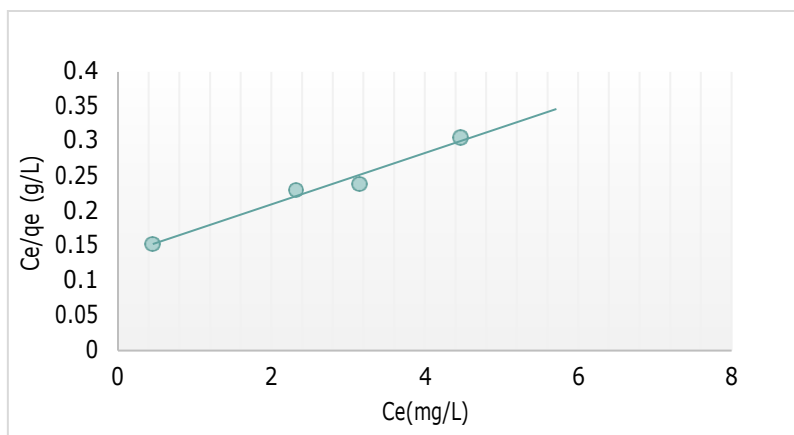


Figure IV.10. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées selon le modèle de Langmuir II à ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,55$, $C_s=2\text{g/L}$)

Isotherme de frendlich

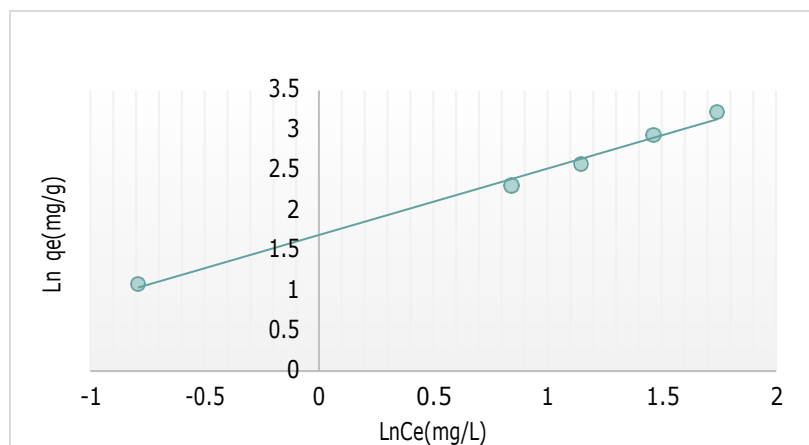


Figure IV.11. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées selon le modèle de Freundlich à ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ $C_s=2\text{g/L}$)

Isothèreme de Temkin

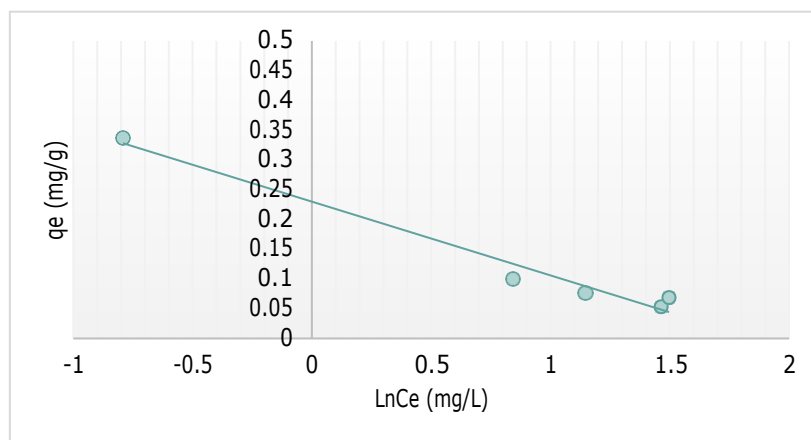


Figure IV.12. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur CV selon le modèle de Temkin à ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ $C_s=2\text{g/L}$)

Isotherme de Debinin -Raduchkivich

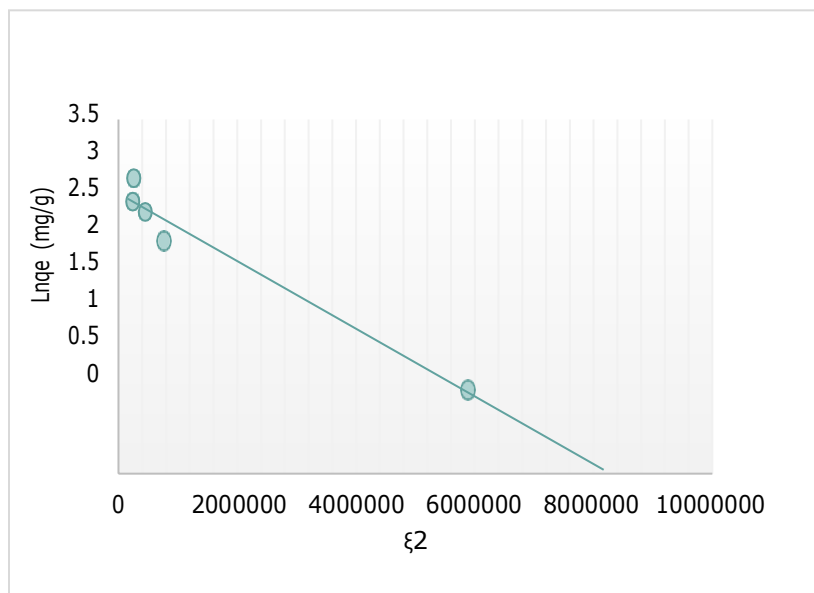


Figure IV.13. Isotherme d'adsorption du cristal violet sur CV selon le modèle de Dubinin-Raduchkivich à ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ $C_s=2\text{g/L}$)

Le trace des droites pour chaque modèle, nous ont permis de calculer les constantes et les coefficients de détermination R^2 , pour chaque modèle étudié, ces valeurs sont regroupées dans le tableau IV.1

Tableau IV.1. Paramètres des différents modèles d'adsorption du CV

Isothermes	Paramètres
Langmuir I $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m C_e}$	$b \text{ (L/mg)} = 0,0835$ $q_m \text{ (mg/g)} = 64.10$ $R^2 = 0,9995$
Langmuir II $\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$q_m \text{ (mg/g)} = 0,1364$ $b \text{ (L/mg)} = 0,269$ $R^2 = 0,977$
Freundlich $\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$	$K_F \text{ (L/g)} = 5,465$ $n \text{ (L/g)} = 1,206$ $R^2 = 0,9916$
Tempkin $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln a_t + \frac{RT}{b_T} \text{Ln}C_e$	$b_t \text{ (J/mol)} = 357,37$ $a_t \text{ (L/g)} = 2,337$ $R^2 = 0,9733$
Dubini-Raduchkivich $\text{Ln}q_e = \text{Ln}q_m - \beta \xi^2$	$\beta \text{ (mol}^2 \text{/j}^2) = 3. 10^{-7}$ $q_m \text{ (mg/g)} = 15.965$ $R^2 = 0,9682$

D'après les valeurs recueillis dans le **tableau IV.1**, pour les différents modèles mathématiques étudiés, la valeur élevée du coefficient de régression ($R^2=0.999$) signifie que le modèle de Langmuir I décrit adéquatement l'adsorption du colorant basique cristal violet par les écumes calcinés. Ainsi, les molécules du CV paraissent être adsorbées en monocouches sans qu'il ait d'interaction.

Selon le modèle de Freundlich on remarque que la valeur de n , qui est un indicateur de l'affinité et de la capacité du couple adsorbant/polluant, est supérieur à 1 on peut donc conclure que l'adsorption est favorable.

IV.4 Étude de cinétique

L'équilibre d'adsorption entre l'adsorbât en phase liquide et le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbât. L'étude en fonction du temps de l'adsorption d'un polluant sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Dans cette optique, deux modèles ont été appliqués pour décrire le mécanisme de la cinétique d'adsorption CV sur les écumes de sucre calcinés, le pseudo-second ordre et la modèle de la diffusion intraparticulaire.

IV.4.1 Le pseudo second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre est utilisé pour décrire la fixation des molécules de soluté sur les adsorbants [65].

La validité de l'équation de pseudo-second ordre est testée en traçant $\frac{t}{qt}$ en fonction du temps. Les courbes des données de ce modèle sont représentées sur les figures IV.14- IV.16 et les constantes calculées ont été regroupées dans le tableau IV.2.

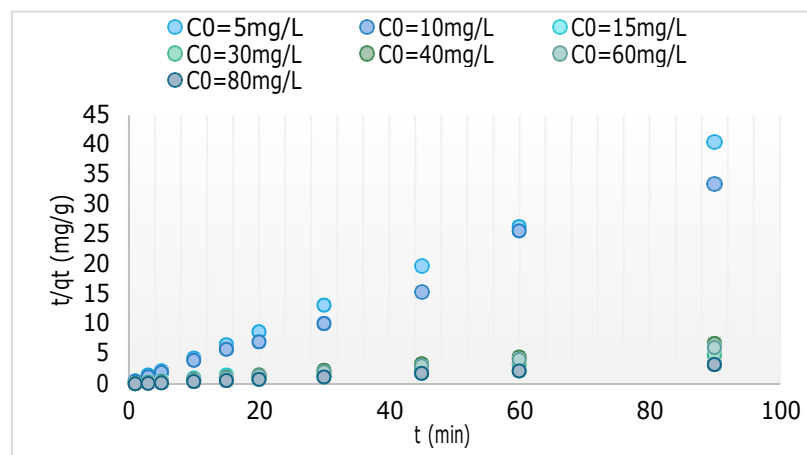


Figure IV.14. Influence de la concentration initiale sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes calcinées

(pH=5,55 ; T=22°C et Cs =2g/L)

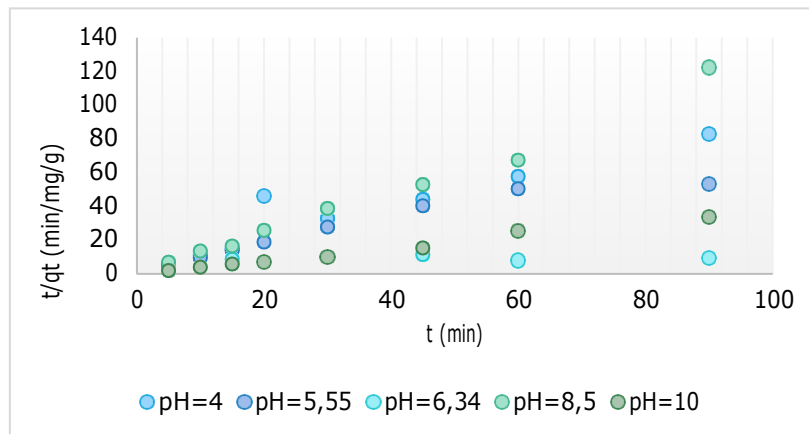


Figure IV.15. Influence du pH de la solution sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes du sucre calciné
($C_0=10\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$ et $C_s =2\text{g/L}$)

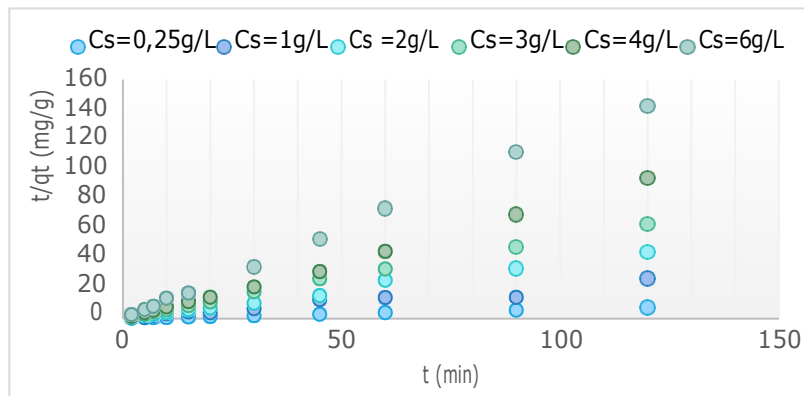


Figure IV.16. Influence de la masse de l'adsorbant sur l'application du modèle pseudo second ordre pour l'adsorption du cristal violet sur les écumes de sucre
($C_0=10\text{mg/L}$; $T=22^\circ\text{C}$ et $\text{pH} =5,55$)

Tableau IV.2. Les résultats de la modélisation de la cinétique d'adsorption de Pseudo second ordre du colorant par les écumes calcinées

Paramètres	K_2 (L/mg/min)	q_e (mg/g)	R^2
C_0 (mg/L)			
5	4,0678	2,2421	0,9997
10	1,0935	2,6961	1
15	1,0395	10,010	0,9999
30	0,2685	18,484	0,9995
40	0,3335	13,280	1
60	0,4403	14,705	1
80	0,0324	27,3972	0,9982
pH			
4	0,2674	1,1156	0,9989
5,55	0,4245	1,1960	0,9969
6,34	1,7967	0,5876	0,9736
8,5	0,5503	0,8976	0,993
10	1,2391	2,5900	0,9907
C_s (g/L)			
0.25	3,6836	2,2421	0,9997
1	0,2955	2,6961	0,9872
2	0,0896	10,010	0,9989
3	0,0059	14,705	0,9981
4	0,0733	18,4842	0,9972
6	0,2681	11,5606	0,9989

D'après les coefficients de déterminations qui sont compris entre 0,9972 et 1 figurant dans le tableau IV.2, nous pouvons conclure que la cinétique d'adsorption du CV par les déchets de sucre calcinés est décrite par le modèle du second ordre.

IV.42 Étude de la diffusion intraparticulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont ensuite été analysés en utilisant le modèle de diffusion intraparticulaire. L'expression cinétique de cette diffusion est présentée par l'équation ci-dessous :

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C$$

Où K_i est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire. La valeur de l'ordonnée à l'origine C , fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite.

Le tracé de la capacité d'adsorption du cristal violet en fonction $t^{1/2}$ donne des droites multilinéaires pour chaque paramètre étudié. Des essais de corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle de diffusion intraparticulaire sont représentés dans les figures

IV.17 - IV.19. La détermination de la pente permettra d'avoir accès à la constante de vitesse de la diffusion intraparticulaire dans la globalité du solide.

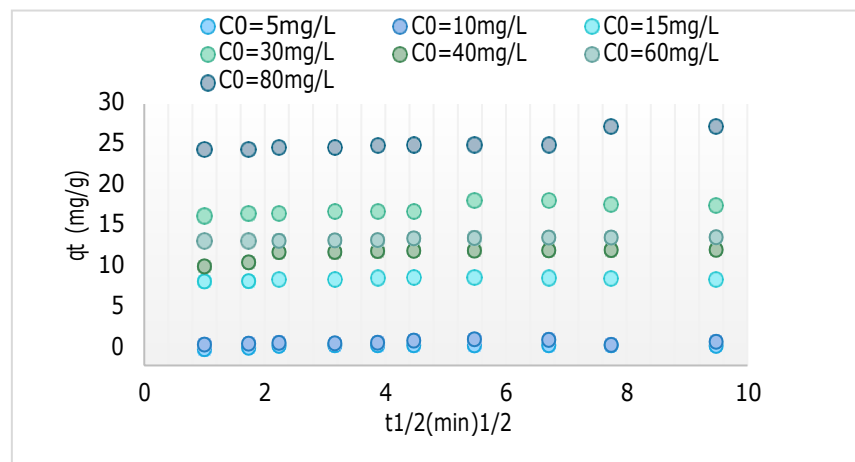


Figure IV.17. Influence de la concentration initiale sur l'application du diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s = 2\text{g/L}$)

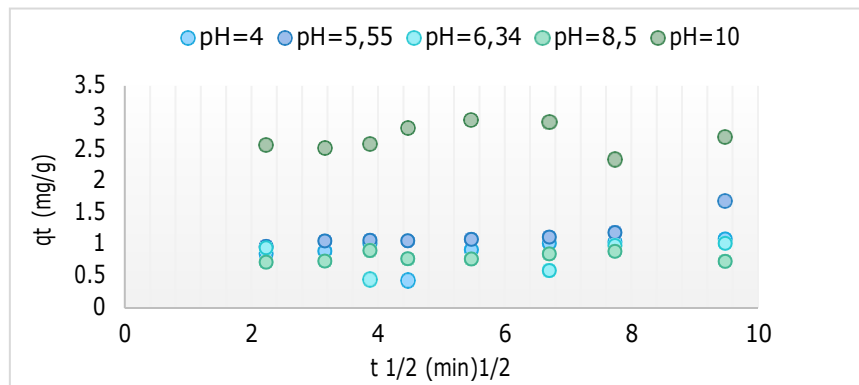


Figure IV.18. Influence du pH sur l'application de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s = 2\text{g/L}$)

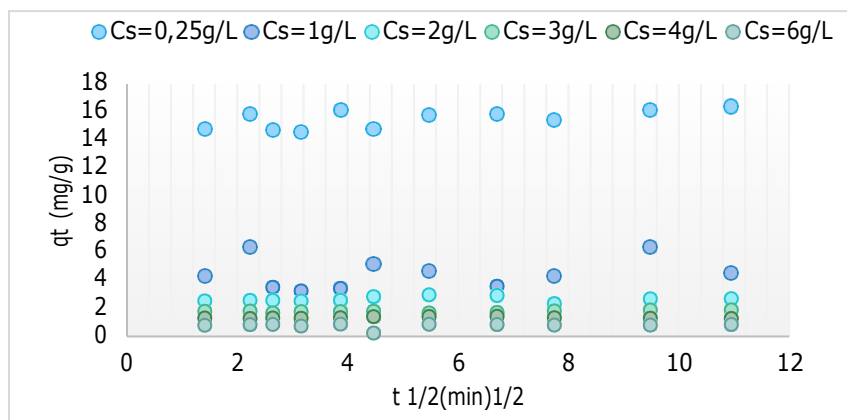


Figure IV.19. Influence de la concentration d'adsorbant sur l'application de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du Cristal violet sur Le écumes calciné ($T=22^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5,55$ et $C_s = 2\text{g/L}$)

Les paramètres d'adsorption du cristal violet et les coefficients de déterminations relatif à la cinétique de diffusion intraparticulaire, pour différents paramètres étudiés, sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Les paramètres d'adsorption du cristal violet relatif à la cinétique de diffusion intraparticulaire

Paramètres	K_i (mg/g min ^{0,5})	R^2
C_0 (mg/L)		
5	0.2192	0.9185
10	0.1208	0.8686
15	0.1303	0.9413
30	0.1433	0.8834
40	0.0377	0.8939
60	0.0712	0.8779
80	0.1144	0.8704
pH		
4	0.0363	0.9993
5.34	0.092	1
6.34	0.018	1
8.5	0.0172	0.8962
10	0.0096	1
C_s (g/L)		
0.25	0.2429	1
1	0.2699	1
2	0.0246	0.9646
3	0.0109	1
4	0.0046	1
6	0.0375	0.901

D'après l'allure des courbes pour les différents paramètres étudiés, il a été constaté la présence de trois parties, la première linéaire due au transfert de masse externe, le transfert des molécules d'adsorbat (CV) vers la surface externe de l'adsorbant (les écumes du sucre). Une partie intermédiaire due à la diffusion intraparticulaire, c'est l'étape qui décrit l'adsorption graduelle et enfin la dernière partie qui représente l'étape finale d'équilibre ou la diffusion intraparticulaire diminue à cause des faibles concentrations du CV dans la solution.

Les paramètres d'adsorption du cristal violet et les coefficients de déterminations relatif à la diffusion intraparticulaire sont reportés dans le tableau IV.3, on remarque que la constante K_i pour les différents pH étudiés diminuée avec l'augmentation du pH.

IV.5. Étude comparative des différents adsorbant

La cinétique d'adsorption du cristal violet sur le écumés de sucre activés en fonction du temps du contact a été réalisée dans des conditions optimale de température 23°C à pH =7 et pH=10 pour une masse d'adsorbant de 2g/L.

Dans cette étude nous avons suivie l'évolution de la capacité d'adsorption et du pourcentage d'élimination du cristal violet pour les différents adsorbants.

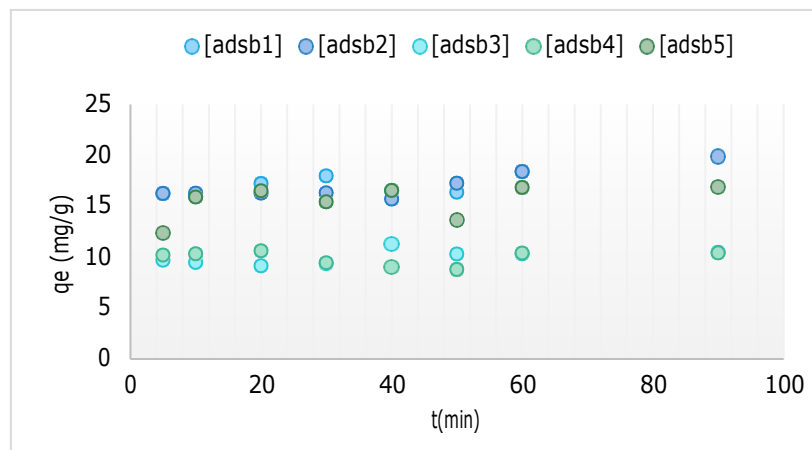


Figure IV.20. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour les différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s= 2\text{g/L}$; $\text{pH}=7$ et $T=23^\circ\text{C}$)

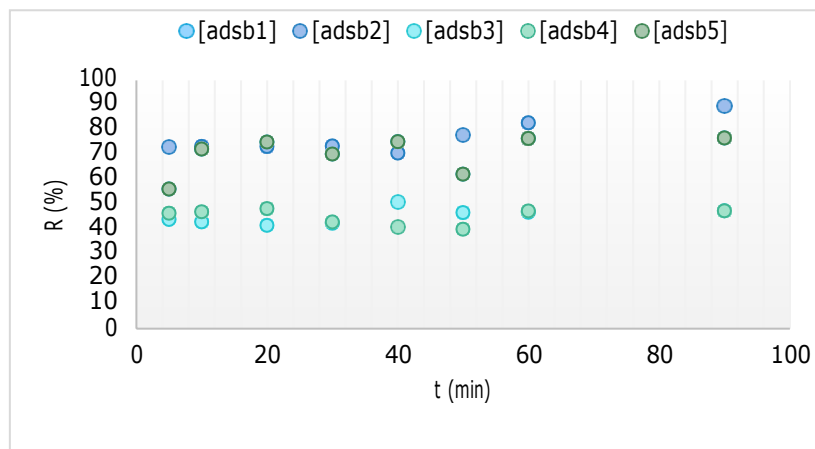


Figure IV.21. La Variation de rendement d'élimination du cristal violet pour des différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $C_s= 2\text{g/L}$; $\text{pH}=7$ et $T= 23^\circ\text{C}$)

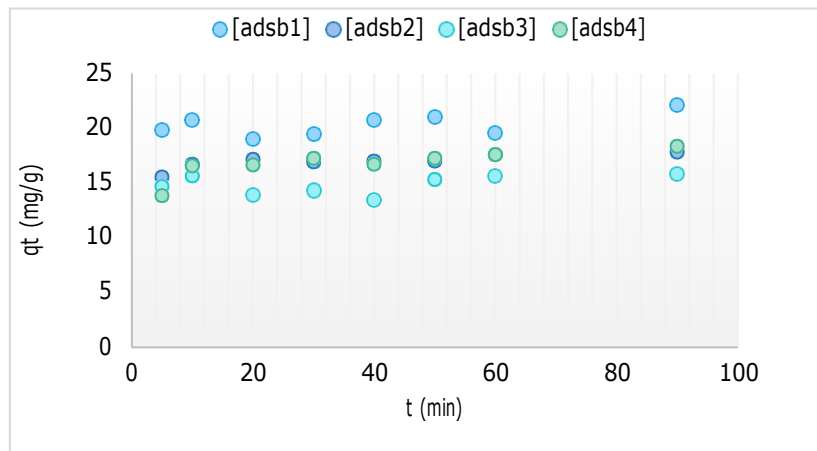


Figure IV.22. Variation de la capacité d'adsorption du cristal violet pour les différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s= 2\text{g/L}$ et $T= 23^\circ\text{C}$)

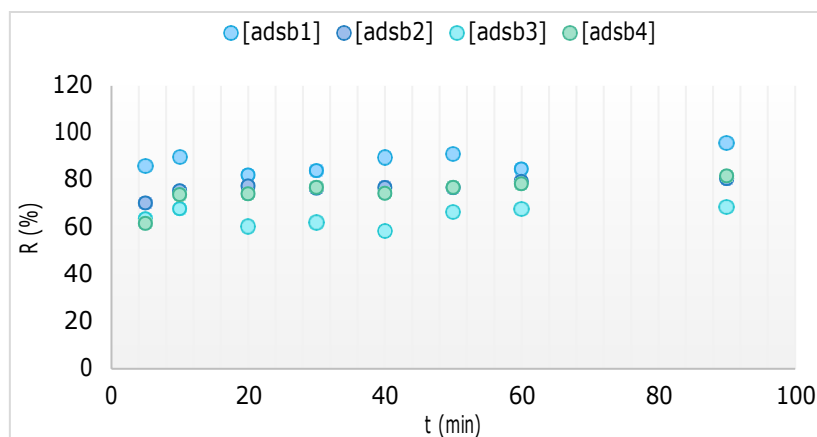


Figure IV.23. La Variation de Rendement d'élimination du cristal violet pour des différents adsorbants en fonction du temps de contact ($C_0=10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s= 2\text{g/L}$ et $T= 23^\circ\text{C}$)

Les graphes (IV.20-IV.23) représentent les capacité d'adsorption et les rendements d'élimination du colorant cristal violet (CV) sur le charbon actif (les écumes de sucre activant par ZnCl_2) par différentes méthodes d'activation, on observe une augmentation de capacité chaque adsorbant à $\text{pH}=7$ et $\text{pH}=10$. Cependant, pour le $\text{pH}=7$ on aura un meilleur rendement d'élimination égale à 89,58 % une diminution de rendement [adsrb4] de pourcentage inférieur à 50% avec une concentration du colorant de 10 mg/L.

Pour le $\text{pH} = 10$ (milieu basique) on remarque que l'adsorbant donne de meilleurs résultats avec un pourcentage égale 95.56%.

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats, ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable [70].

IV.6 La cinétique d'adsorption pour les différents adsorbant

Dans cette partie on étudier les calculer les résultats de pseudo de second ordre et les résultats de diffusion intraparticulaires pour chaque adsorbant.

IV.6.1 Le pseudo de second ordre pour les différents adsorbant

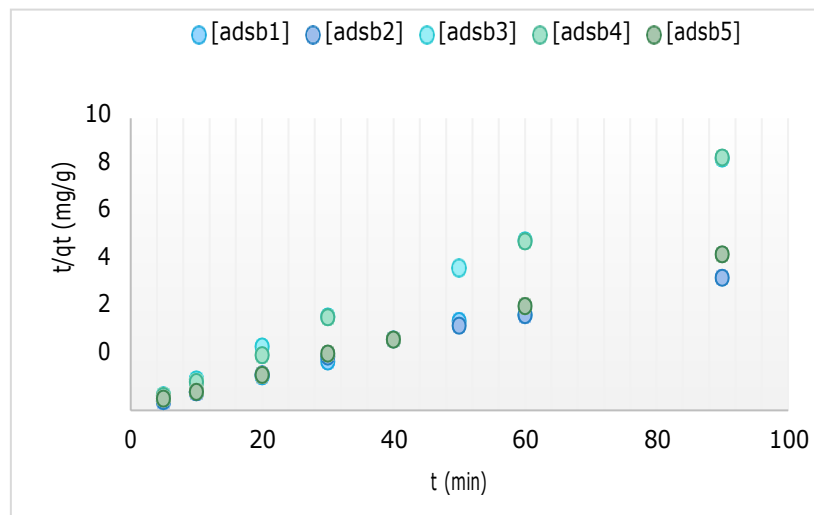


Figure IV.24. Influence des différents adsorbants sur l'application du modèle pseudo secondordre pour l'adsorption du cristal violet ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 7$, $T = 23^\circ\text{C}$ et $C_s = 2 \text{ g/L}$)

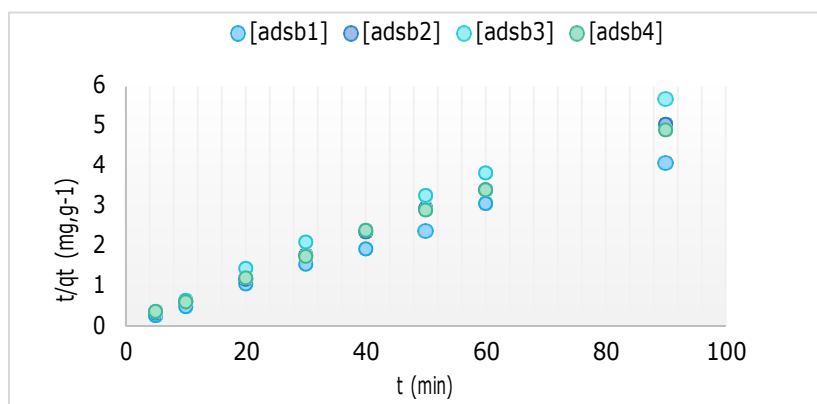


Figure IV.25. Influence des différents adsorbants sur l'application du modèle pseudo second ordre sur l'adsorption du cristal violet ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=10$; $T = 23^\circ\text{C}$ et $CS = 2 \text{ g/L}$)

Le calcul des valeurs de la cinétique d'adsorption du cristal violet sur les différents adsorbants ont été déterminés en traçant des droites, les valeurs obtenus sont répertoriés dans le tableau IV.4. Selon les valeurs des coefficients de déterminations on peut conclure que l'adsorption du colorant azoïque CV par les différents adsorbants peut être décrite le modèle du deuxième ordre.

Tableau IV.4. Paramètre de pH de différentes adsorbant du cristal violet a pseudo de second ordre

Paramètre	K_2 (mg/g. min)	q_e (mg/g)	R^2
pH=7			
[Adsrb1]	0,0617	17,6991	0,9991
[Adsrb2]	0,0124	19,9600	0,9916
[Adsrb3]	0,0465	10,6269	0,9983
[Adsrb4]	0,1560	10,4384	0,9985
[Adsrb5]	0,0366	17,1526	0,9991
pH =10			
[adsrb1]	0,0236	18,4501	0,9926
[adsrb2]	0,0440	17,8890	0,9982
[adsrb3]	0,0382	15,9744	0,9983
[adsrb4]	0,0212	21,7864	0,9982

IV.62 La diffusion intraparticulaire pour différents adsorbants

L'étude de la diffusion intraparticulaire pour les différents adsorbants a été effectuée pour deux valeurs de pH égales à 7 et 10. Les résultats sont représentés sur les figures IV.26 et V.27.

Les valeurs du coefficient de diffusion et de détermination, de la diffusion sont regroupées dans le tableau IV.5

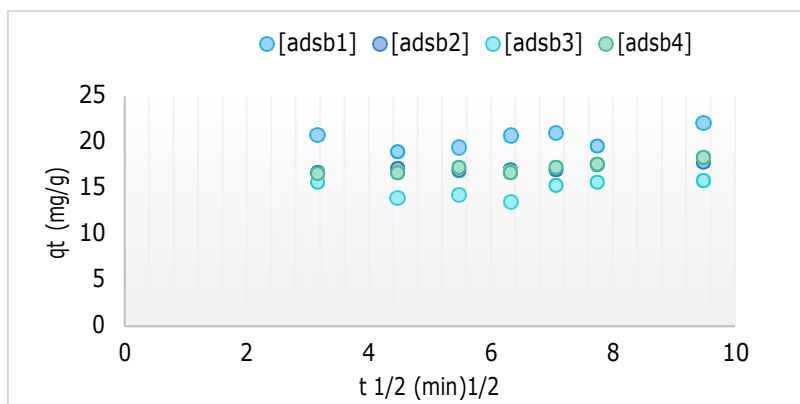


Figure IV.26. L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cristal violet sur les différents adsorbants ($C_0 = 10\text{mg/L}$; $\text{pH}=7$; $C_s = 2 \text{ mg/L}$ et $T = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$)

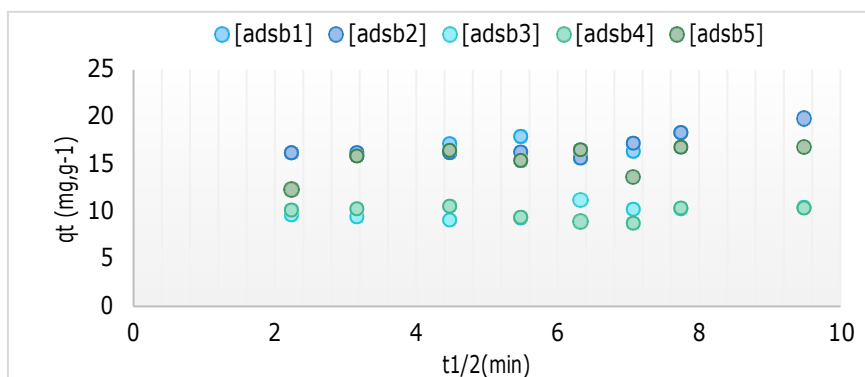


Figure IV.27. L'application du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption du cristal violet sur les différents adsorbants ($C_0 = 10\text{mg/L}$; $\text{pH}=10$; $C_s = 2 \text{ mg/L}$ et $T = 22,5 \text{ }^\circ\text{C}$)

Tableau IV.5. Les paramètres de diffusion intraparticulaire

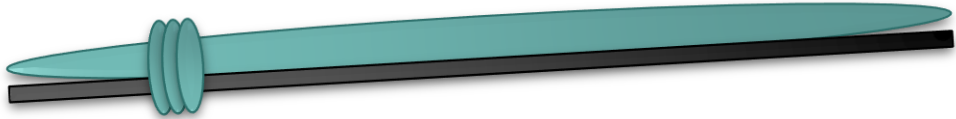
Paramètre	K_i (mg/g. min ^{1/2})	R ²
pH=7		
[Adsrb1]	0.7653	1
[Adsrb2]	0.0425	1
[Adsrb3]	0.1836	0.9878
[Adsrb4]	0.1913	1
[Adsrb5]	3.8065	1
pH =10		
[adsrb1]	1.0151	1
[adsrb2]	1.2458	1
[adsrb3]	0.0982	1
[adsrb4]	2.9529	1

IV.7. Conclusion

L'étude des mécanismes de l'adsorption du cristal violet (CV) sur les écumes du sucre a fait l'objet de ce travail. Les résultats obtenus relatifs à la cinétique, et les isothermes d'adsorption ont été exploités pour éclaircir le mode de fixation du colorant sur l'adsorbant. L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique a montré que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. La diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus de l'adsorption, Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption ; les molécules du colorant sont alors adsorbées en monocouches, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface du l'adsorbant.



Conclusion Générale



A l'heure où les pays du monde sont conscients de la nécessité de protection de la qualité de l'environnement, de plus des travaux sont mis en œuvre pour trouver des solutions économiquement, socialement et environne mentalement rentables.

Notre étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité des écumes de sucre calcinés en vue l'élimination d'un colorant basique le Cristal violet par le procédé d'adsorption. De ce fait, la partie expérimentale a englobé deux parties ; la première partie a été consacrée à la préparation de l'adsorbant par les différentes méthodes d'activation. Dans la seconde partie, on présente tous les résultats issus des essais de l'adsorption de colorant sur le les écumes traitées ainsi que leurs interprétations. De ce fait, les résultats obtenus dans ce travail ont permis de montrer que :

L'effet concentration initiale, du pH et de masse de l'adsorbant a eu une influence positive sur la capacité et la cinétique de rétention du CV.

Les essais réalisés en mode batch, au cours de cette étude, ont permet de conclure qu'un meilleur rendement l'élimination du colorant Cristal violet en milieu aqueux, a été obtenu pour une masse d'adsorbant de 2g/L, une température ambiante (22°C) et à pH égale 5,55, un pourcentage de 92.90% a été atteint.

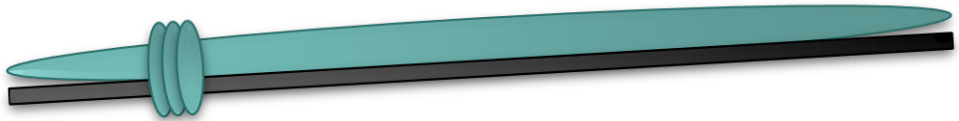
L'application de plusieurs modèles d'isothermes d'équilibres a montré que l'adsorption du cristal violet se fait selon le modèle de Langmuir I avec une capacité d'adsorption égale à 30,95 mg/g et est de type C.

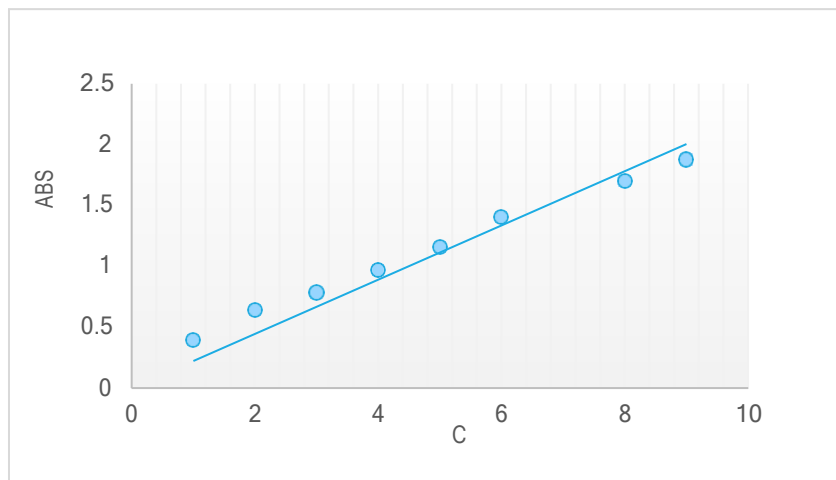
L'équation de pseudo-second ordre ajuste le mieux, les cinétiques de l'adsorption du colorant basique en présence de différents adsorbants

Comme perspective, on propose la diversification des applications de ce biomatériau comme adsorbant pour l'élimination des autres composés (métaux lourds, pharmaceutiques...).

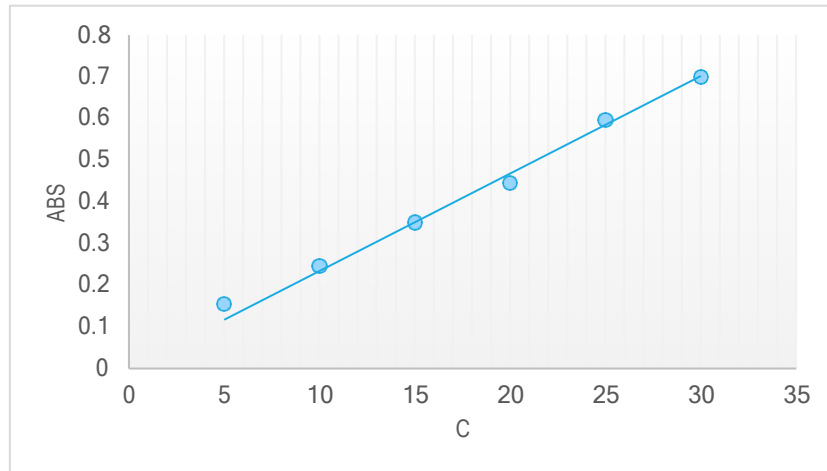


Annexes





Annexe 1. Courbe d'étalonnage des écumes du sucre calciné



Annexe 2. Courbe d'étalonnage des écumes du sucre activé (ES)

Annexe 3. Rapport d'essai microbiologique

Nature de l'échantillon : Sucre sortie sécheur avant Tamiseur

DETERMINATION		RESULTATS	VALEUR PARAMETRIQUE JORA N°35 DU27/05/1998 m - M	REFERENCE DE LA METHODE UTILISEE
Germes aérobies UFC/g	30°C	130	60- 200	ISO 4833
Germes aérobies UFC/g	55°C	ABSENCE	/	ISO 4833
Coliformes UFC /g	30°C	/	/	NFV08-050
Coliformes fécaux UFC /g	44°C	/	/	NFV08-060
Entérobactéries UFC /g	37°C	/	/	NFV08-54
Staphylococcus aureus UFC /g	37°C	/	/	ISO 6888
Anaérobies SR UFC /g	46°C	/	3- 10	NFV08-61
Salmonella UFC /25g	37°C	/	/	ISO6579
Levure UFC /g	30°C	ABSENCE	3- 10	NFV08-059
Moisissures UFC /g	30°C	ABSENCE	3- 10	NFV08-059

CONCLUSION : LE PRODUIT EST DE QUALITE MICROBIOLOGIQUE ACCEPTABLE.

Annexe 4. Rapport d'essai physico-chimique (GRD LABELLE)

Nature de l'échantillon: ECUMES

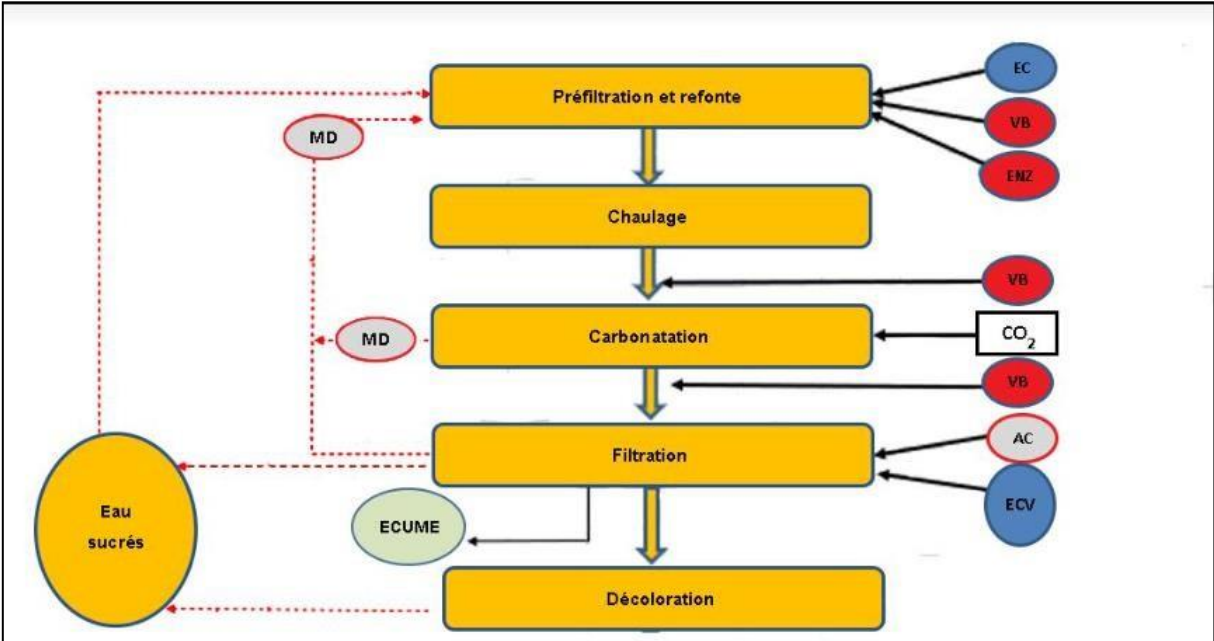
<i>PARAMETRES ANALYTIQUES RECHERCHES</i>	<i>RESULTATS</i>	<i>METHODES</i>	<i>UNITE</i>
Matière sèche	77	Etuvage	%
Matière organique	26.73	Incinération	%
Phosphore	0.17	Spectrophotométrique	g/kg
Azote total (azote Kjeldahl)	0.07	Kjeldahl	%
Potassium	0.019	Spectro à flamme	g/100g
Calcium	14.34	SAA	g/100g
Magnesium	0.24	SAA	g/100g
Zinc	0.04	SAA	mg/100g
Sélénium	0.00	SAA	mg/100g
Plomb	0.00	SAA	mg/100g
Nickel	0.00	SAA	mg/100g
Mercure	0.00	SAA	mg/100g
Cuivre	0.00	SAA	mg/100g
Chrome	0.00	SAA	mg/100g
Cadmium	0.00	SAA	mg/100g
Arsenic	0.00	SAA	mg/100g

Annexe 5. Rapport d'essai physico-chimique (GRD LABELLE)

Nature de l'échantillon : ECUME

Analyse élémentaire des écumes de sucre

Analyses élémentaires		Résultats (incertitude)	
JJ0EV	JC	Selenium(ICP-MS, food) Méthode : EN ISO 17294-2-E29 [DE Food]	
(a)		Sélénium (Se)	0.08 (± 0.04) mg/kg
JCM03	JC	Plomb (ICP-MS, LQ basse) Méthode : DIN EN ISO 15763 (2010)	
(a)		Plomb	0.38 (± 0.08) mg/kg
JCM04	JC	Cadmium (ICP-MS, LQ basse) Méthode : DIN EN ISO 15763 (2010)	
(a)		Cadmium (Cd)	0.039 (± 0.009) mg/kg
JC00M	JC	Arsenic (ICP-MS, LQ basse) Méthode : DIN EN ISO 15763 (2010)	
(a)		Arsenic (As)	0.31 (± 0.07) mg/kg
JCHG2	JC	Mercure (Hg) - ICP-MS Méthode : DIN EN ISO 15763 (2010)	
(a)		Mercure (Hg)	<0.005 mg/kg
J1057	JC	Etain (ICP-OES) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Etain (Sn)	<0.5 mg/kg
J1038	JC	Calcium (ICP-OES) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Calcium (Ca)	220000 (± 43000) mg/kg
JJ0C4	JC	Bore (ICP-OES, aliments) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Bore (B)	<0.5 mg/kg
J1041	JC	Chrome (Cr) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Chrome (Cr)	1.5 (± 0.3) mg/kg
J1042	JC	Cuivre (Cu) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Cuivre (Cu)	4.7 (± 0.9) mg/kg
J1043	JC	Fer (ICP-AES) Méthode : EN ISO 11885 (2009-09), mod.	
(a)		Fer (Fe)	710 (± 140) mg/kg



Annexe 6. Schéma des écumes de sucre



Bibliographie



Bibliographie

- [1] Hammami, S. 2008, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar(introduction).
- [2] <https://www.erudit.org/fr/revues/rseau/2011-v24-n3-rseau5004724/1006453ar/>
- [3] N. Yeddou .Mezenner, « Traitement des effluents textiles par adsorption sur des matériaux naturels»,thèse de doctorat ,Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB,2007.
- [4] D.C. dos Santos, M.A. Adebayo, S.d.F.P. Pereira, L.D.T. Prola, R. Cataluña, E.C. Lima, C. Saucier, C.R. Gally, F.M. Machado, New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, Korean Journal of Chemical Engineering 31 (2014) 1470-1479..
- [5] Z. Khademi, B. Ramavandi, M.T. Ghaneian, The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from Tamarix hispida for Zn (II) adsorption from wastewater, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 2057-2067.
- [6] Renathmane, M., Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2005). (Classification technologie).
- [7] A. Welham, « The theory of dyeing (and the secret of life) », J. Soc. Dyers Colour. 116 140-143,2000.
- [8] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), «Survey of azo-colorants in denmark, Toxicity and fate of azo dyes»,2000.
- [9] S.Kacha, M.S. Ouali, S .Elmalah, « Elimination des colorants des eaux residuaires de l'industrie textile par la bentonite et les sels d'aluminium »,rev.Sci. Eau, Vol. 2, pp. 233-248,1997.
- [10] I.Arslan, et A.I. Balcioglu, « Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced axidation processes : A comparative study. Dyes and pigments», 43, 95-108, 1999.
- [11] H. Anouar, A. Elhourch, K. Elkacemi1, and A.Zouahri, « Dégradation du colorant réactif azoïque violet 5R par adsorption sur charbon actif en poudre », International Journal of Innovation and Applied Studies,ISSN 2028-9324, 1368-1372,Vol. 9 , 2014.

Bibliographie

- [12] C.E. Zubieta, P.V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni, P.C. Schulz, Reactive dyes remotion by porous TiO₂-chitosan materials, *Journal of Hazardous materials* 152 (2008) 765-777.
- [13] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31-60. [106] Y. Kan, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation, *RSC Advances* 5 (2015) 105943-105951.
- [14] Y. Kan, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation, *RSC Advances* 5 (2015) 105943-105951.
- [15] C.P. Bergmann, F.M. Machado, Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Springer(2015).
- [16] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92. M. Stolte, M. Vieth: *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [17] Z.B. Bouabidi, M.H. El-Naas, D. Cortes, G. McKay, Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 837-844.
- [18] Errais, E. 2011, Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en Géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg. Fies, C. 1971, Recherche d'une interprétation texturale de la porosité des sols, *Annales d'Agronomie*, 22, 655-685.
- [19] Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Aït ichou, Y. 2008, Adsorption of Disperse Blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* 152, 1054-1059
- Mahalakshmi, K., S. Suja, K. Yazhini, S. Mathiya and G.J. Kalavani, 2014. A Novel Approach to Investigate Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solutions Using Peels of *Annona squamosa*. *Iranica. Journal of Energy and Environment*, 5(2), 113-123.
- [20] L.D. Prola, F.M. Machado, C.P. Bergmann, F.E. de Souza, C.R. Gally, E.C. Lima, M.A. Adebayo, S.L. Dias, T. Calvete, Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of environmental management* 130 (2013) 166-175.
- [21] ZENNAKI assia 2016 : Préparation de composites argiles/polymère, Application à l'adsorption des colorants, UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID- TLEMCEM Faculté des sciences Département de Chimie.
- [22] A. Marcincin, A. Kostialova, M. Kristofic, « *Textile fibres from polymer blends*. *Vlákna atextile (fibres and textiles)* », 210-222, 1998.
- [23] SAMIHA HAMMAMI 2008 : Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar Spécialité : Géomatériaux.

Bibliographie

- [24] C.Sudipta, , C.Sandipan, P. C.Bishnu, R. D.AKhil, K. G.Arun, «Adsorption of a model anionic dye, eosine Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads», Colloid Interf. Sci, 288,30-35,2005.
- [25] S.Shivaji, S.Ranyana, D.Roy,«Toxicological effects of malachite green», Aquatic toxicology, 66, 319-329, 2004.
- [26] T.Delia, M.Isik, «Toxicity and intermediates of C.I», Direct red 28 dye through sequential anaerobic/aerobic, Procees Biochem., 40, 2235-2244, 2005.
- [27] S.Meriç, D.Kaptan, T.Ölmez, «Color and COD removal from wastewater containing Reactive Black 5 using Fenton'oxidation process»,Chemosphere, 54, 435-441, 2004.
- [28] N. Bouaniba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, thèse de doctorat, université costantine 1, 2014.
- [29] A. Adak, M. Bandyopadhyay, Pal, A., 2005. Removal of crystal violet dye from waste water by surfactant-modified alumina. Sep. Purif. Technol. 44, 139–144
- [30] M. Flandrin-Bletty, Technologie et chimie des textiles. 2ème Editions, Toulouse: CEPADUES, 1991,185.
- [31] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte « La StreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach - Alger, juin, 2007.
- [32] BLAZYP J (1994). Métallurgie du plomb Procédés modernes et sources secondaires, Techniques de l'ingénieur V.J2. J.2730. 5.
- [33] YAHIAOUI N (2012). Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magister en chimie , option chimie de l'environnement, université de TIZI OUZOU, pp : 33-45.
- [34] Boufares K., 2012- Comportement de trois variétés de pommes de terre (Sunta, Désirée et Chubaek) entre deux milieux de culture substrat et hydroponique. Mem. Img. Agro., Univ. Abou BakrBelkaid, Tlemcen, p. 77.
- [35] T.A. Kurniawant, G.Y.S. Chan, W.-H. LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. Science of the Total Environment, 366 (2006) 409-426.
- [36] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730
- [37] W.J.Masschelein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition
- [38] E. Koller, Aide-Mémoire, Génie chimique ,1ere édition,2002,Lavoisier, Paris 1997.

Bibliographie

- [39] N. Sedira. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Mémoire de magister (2013), p 30.
- [40] Manceau, A, Marcus, M.A, Tamura,N, « Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science » . Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. (2002)
- [41] E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2ème édition Dunod, (2005), pp 364- 366,374-375.
- [42] ANONYME. Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques. Fiches Traitements, adsorption, pp : 2
- [43] AFNOR. La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p 299-310.
- [44] S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger, 1976.
- [45] F. EDELINE, l'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux ED, CEBEDOC SPRL Liège, 1998.
- [46] W. J. MESSCHELEIN. Processus unitaires du traitement de l'eau potable. ED, CEBEDOC SPRL Liège 1996.
- [47] R. CALVET, le sol, propriété et fonctions, tome I constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, 2003, P318.
- [48] J. Jimmy, L. HUMPHRY, E. George, Procédé de séparation, Technique sélection, Dimensionnement, DUNOD 2001.
- [49] Bellir, Karima, "Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges", Université mentouri-Constantine, Thèse magistère,(2002).
- [50] L. E. Slejko, et M. Dekker, "Adsorption Technologie, a step by step approach solutions to process evaluation and application", New York : M. Dekker, (1985).
- [51] ABID, Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions Aqueuse, Thèse Institut Nationale polytechnique de Toulouse (1987).
- [52] Langmuir, I. (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surface of Glass, Mica and Olatinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- [53] T.W.Weber, R.K. Chakkravorti, "Pore and solid diffusion models for fixed bed Adsorbers", American Institute, Journal of Chemical Engineering, 20, (1974), 228-238.
- [54] A. Özcan, E. Mine Öncü A. Safa Özcan, "Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite", Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 277, (2006), 90-97.

Bibliographie

- [55] HMF. Freundlich, "Over the adsorption in solution", J. Physical, Chem,57, (1906), 385- 47.
- [56] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211- 212 (2012)310-317.
- [57] L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, "Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process", Journal of Chemical Engineering,132, (2007), 279-287.
- [58] Atheba Grah Patrick Allou N'guadi Blaise Dongui Bini Kouame Kra Drissa Ouattara , Gbassi K. Gildas Trokourey Albert (2015)."Adsorption Du Butylparabene Sur Du Charbon Active A Base Des Coques De Coco Provenant De Cote D'ivoire".
- [59] Ferguene.N. (2012). "Modélisation Des Phénomènes De Transfert De Matière/Adsorption Dans Les Particules Poreuses". Thèse De Magister, Université Abde Rrahmane Mira, Bejaia.
- [60] Bouziane N. Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Master, Université MentouriConstantine,(2007) K_i : coefficient de vitesse de diffusion (mg/g.min^{0.5}), C : Constante due à la présence d'une résistance dans le film liquide.
- [61] Deniz Fatih, K. S. (2011). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves. turquie: Chemical Engineering Journal.
- [62] Hamadi Amel, Y.-M. N. (2020). Upgrading of agro-industrial green biomass residues. algerie: J Food Sci Technol.
- [63] J. Lin, L. Wang, Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, Frontiers of Environmental Science & Engineering in China 3 (2009) 320- 324.
- [64] Bensaadi, Z. (2016). Elimination par des procédés mixtes de quelques composés difficilement biodégradables contenus dans les rejets. Thèse de doctorat, algérie: USTHB.
- [65] Boumaza, S. (2015). Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants : Couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Algérie
- [66] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, Journal of Hazardous materials 147 (2007) 381-394.
- [67] J. Rahchamani, H.Z. Mousavi, M. Behzad, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies, Desalination 267 (2011) 256-260.
- [68] X.-P. Luo, S.-Y. Fu, Y.-M. Du, J.-Z. Guo, B. Li, Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101, Microporous and Mesoporous Materials 237 (2017) 268-274.