

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences
Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Domaine: Sciences de la matière

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie des eaux

Présenté par:

BENCHALA Khawla

DJEMAI Djihan

Soutenu le: 10/11/2020

**Examen sur l'élimination des colorants par
adsorption-Cristal Violet-**

Mme TOUAHRI Noura	Maitre assistante A - FS-UMBB	Présidente
Mme BELOUANAS Ouarda	Maitre de conférences B - FS-UMBB	Examinatrice
Mme AKSIL Tounsia	Maitre de conférences A - FS-UMBB	Promotrice

Remerciements

*Toute gratitude et nos remerciements à **ALLAH** le tout puissant, qui nous a donné la force, la volonté et le courage d'élaborer ce travail*

*C'est pour nous un honneur, en même temps un devoir de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre Promotrice **Mme AKSIL Tounsia**.*

Nous la remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

*Nous exprimons également une grande gratitude à **Mr ABBAS Moussa** pour son intérêt et le temps qu'il nous consacre pour l'évaluation de ce travail.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Mme TOUAHRI Noura** et **Mme BELOUANAS Ouarda** d'avoir accepté de juger ce travail.*

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience.

Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :

*À mes chers parents **KHIRA et BRAHIM***

Qui ont toujours été là pour moi, pour leur amour, leur soutien inconditionnel, leur conseil pendant tout mon parcours, que dieu vous garde pour nous.

Et enfin je le dédie à toute ma famille pour son aide inestimable, mes sœurs et mes frères :

***LEILE, SABAH, CHAHRAZED, MOHAMED et AHCEN**
et leur petits familles*

*À mes chers, **HOUDA, NAWEL, ASMA et ALI.***

*À mon fiancé **WALID.***

*A ma chère binôme **KHAWLA** pour le parcours que nous a fait ensemble ainsi qu'à toute sa famille.*

DJIHAN

Ce travail est dédié à :

*Mes très chers parents **ZOHIR** et **SORIA***

*Qui ont toujours cru en moi et qui ont mis à ma disposition
tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes
études.*

Que Dieu l'ai récompense pour tous leurs bienfaits.

*Mes sœurs : **ASMA**, **CHAIMA**.*

*Mes frères : **AMER**, **OUSSAMA**.*

A mes cousins et cousines.

*Mes meilleurs amis : **DJIHAN**, **SABAH** et les **deux**
NASSIMA.*

A ma promotion 2019-2020

*Enfin je le dédie à tous mes amis que je n'ai pas cités et à tous
ceux qui me connaissent Qu'ils trouvent à travers ce travail
ma sincère reconnaissance.*

KHAWLA

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	01
Références bibliographiques.	03

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Introduction.	04
I.1. Définition.	04
I.2. Classification	05
1. Classification chimique.	05
a. Colorants azoïques.	05
b. Colorants anthraquinoniques	06
c. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.	06
d. Colorants indigoïdes	06
e. Colorants nitrés et nitrosés.	07
f. Colorants xanthène	07
g. Colorants phtalocynines	07
2. Classification tinctoriale	08
2.1. Colorants solubles dans l'eau	08
a. Colorants acides ou anioniques	08
b. Colorants basiques ou cationiques	09
c. Colorants directs	09
d. Colorants à complexe métallique(Mordants)	09
e. Colorants réactifs	10
2.2. Colorants insolubles dans l'eau	10
a. Colorants de cuve	10
b. Colorants au soufre.	11
c. Colorants dispersés.	11
I.3. Utilisation et application des colorants.	12
I.4. Toxicité et impact environnementale	12

1. Dangers évidents	12
2. Dangers à long terme	13
I.5. Nécessité de traiter les effluents textiles.	13
I.6. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées.	14
1. Traitement chimique.	14
2. Traitement biologique	14
3. Traitement physique.	15
Références bibliographiques.	17

Chapitre II : Adsorption, Adsorbants

I. Adsorption

Introduction.	19
I.1. Définition d'adsorption.	19
I.2. Types d'adsorption.	20
1. Adsorption physique (physisorption)	20
2. Adsorption chimique (chimisorption)	20
I.3. Mécanisme d'adsorption	21
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.	22
1. Les caractéristiques de l'adsorbant	22
2. Les caractéristiques de l'adsorbât.	23
3. Les paramètres chimie-physiques.	23
I.5. Isotherme d'adsorption.	24
I.6. Classification des isothermes d'adsorption.	24
I.7. Modèle d'isotherme d'adsorption.	26
1. Isotherme de Langmuir.	26
2. Isotherme de Freundlich.	27
3. Théorie de BET.	27
4. Isotherme d'Elovich.	27

5. Isotherme de Temkin.	28
I.8. Modèles cinétiques d'adsorption	29
1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	29
2. Modèle du pseudo-second ordre.	29
3. Modèle de diffusion intra-particulaire	29
I.9. Thermodynamique de l'adsorption	29
<i>II. Les adsorbants</i>	
Généralités	31
II.1. Les principaux adsorbants industriels.	31
1. Zéolithes.	31
2. Gels de silice.	31
3. Alumines activées.	32
II. 2. Adsorbants à faible coût.	32
II.3. Charbon actif comme adsorbant.	33
II.3.1. Origine de charbon actif	33
II.3.2. Définition du charbon actif	33
II.3.3. Classification de charbon actif	34
1. Charbon actif en poudre (CAP)	34
a. Avantages et inconvénients du CAP.	34
2. Charbon actif en grains (CAG)	35
a. Avantages et inconvénients du CAG.	35
b. Utilisation du CAG.	35
II.4. Préparation de charbon actif	35
1. Activation physique (Voie- I)	36
2. Activation chimique (Voie- II)	36
II.5. Structure interne du charbon actif.	37
1. Texture du charbon actif.	37
Références bibliographiques.	40

Chapitre III : Etude bibliographique sur Cristal violet

III.1. Cristal Violet.	43
III.2. Traitement des eaux contaminées par le Crystal Violet.	45
1. Modélisation des isothermes d'adsorptions de Cristal violet par différents adsorbants.	47
2. Etude cinétique d'adsorption de cristal violet par différents adsorbants.	48
3. Etude thermodynamique d'adsorption de CV sur différents Adsorbants.	50
Références bibliographiques.	51
Conclusion général.	53
Résumés	

Liste des abréviations

DCO : Demande chimique d'oxygène

UV : Ultra violet

pH : Pouvoir en hydrogène

pH_{zpc} : pH isoélectrique

C₀ : Concentration initiale de soluté (mg.L⁻¹)

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹)

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

X : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (L)

k : Constante de langmuir (L.mg⁻¹)

b : Capacité maximale d'adsorption (mg.g⁻¹)

k_f : Paramètre de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption

$\frac{1}{n}$: L'intensité de l'adsorption et le type d'isotherme

BET : Brunauer-Emmett et Teller

Q_m : Capacité ultime d'adsorption (mg.g⁻¹)

C_s : Concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg.L⁻¹)

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

k_E : Constante d'équilibre d'Elovich (L.mg⁻¹)

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg.g⁻¹)

b_T; A_T : Constantes de l'isotherme de Temkin

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

T : Température absolue (K)

q_t : Capacité d'adsorption au temps t

K₁ : Constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹)

K₂ : Constante de vitesse d'adsorption (g.mg⁻¹.min⁻¹)

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

C : Constante

k_d : Coefficient de distribution (L.g⁻¹)

ΔH : Enthalpie (kJ.mol⁻¹)

ΔS : Entropie (J.k⁻¹.mol⁻¹)

ΔG : Energie libre (kJ.mol⁻¹)

CA : Charbons actif

CEFIC : Conseil Européen des fédérations d'industrie chimique

CAP : Charbon actif en poudre

CAG : Charbon actif en grains

t : Tonne

FAO : Organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

CV : Cristal Violet

CAS : Banque de donnée de Chemical Abstracts Service

λ_{max} : Longueur d'onde maximale (nm)

IRTF : Spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier

Du-R : Dubinin- Radushkevich,

R² : Coefficients de corrélation

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Figure I.1: Squelette azoïque	05
Figure I.2: Squelette anthraquinonique	06
Figure I.3: Squelette triphénylméthane.	06
Figure I.4: Squelette indigoïde	07
Figure I.5: Squelette nitrosés.	07
Figure I.6: Formule chimique de xanthène	07
Figure I.7: Formule chimique de phtalocynines	08
Figure I.8: Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27)	08
Figure I.9: Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)	09
Figure I.10: Structure d'un colorant direct (la curcumine)	09
Figure I.11: Structure d'un colorant mordant (Colorant Alizarin)	10
Figure I.12: Structure d'un colorant de cuve.	11
Figure I.13: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.	13

Chapitre II : Phénomène d'adsorption, Adsorbants

Figure II.1: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant	19
Figure II.2: Schéma de l'adsorption physique.	20
Figure II.3: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	21
Figure II.4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	25
Figure II.5: Charbon actif en poudre.	34
Figure II.6: Charbon actif en grains.	35
Figure II.7 : Schéma du processus de fabrication du charbon actif.	36
Figure II.8 : Une feuille de graphène	37
Figure II.9: Structure poreuse de charbon actif.	38
Figure II.10: Les Groupements de surface du charbon actif.	39

Chapitre III : Etude bibliographique sur Cristal violet

Figure III.1 : Structure chimique du colorant triphénylméthan "Cristal Violet"	43
Figure III.2: Spectres IRTF du Cristal-violet.....	44

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes	05
Tableau I.2: Les Colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile	11
Tableau I.3: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants	14
Tableau I.4: Diverses méthodes d'élimination des colorants des eaux usées	15
Tableau I.5: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients	16

Chapitre II : Phénomène d'adsorption, Adsorbants

Tableau II.1 : Différences principales entre l'adsorption physique et chimique.	21
Tableau II.2: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles.	28
Tableau II.3: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	32
Tableau II.4: La production agricole dans certains pays en 2018 selon FAO	33
Tableau II.5: Avantages et inconvénients du charbon en poudre.	34
Tableau II.6: Les avantages et les inconvénients de CAG.	35
Tableau II.7: Classification de porosité.	38

Chapitre III : Etude bibliographique sur Cristal violet

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet (CV)	44
Tableau III.2: Comparaison de l'adsorption (CV) capacité à divers adsorbants.	45
Tableau III.3: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de (CV) par différents adsorbants.	47
Tableau III.4: Cinétique d'adsorption de (CV) par différents adsorbants.	49
Tableau III.5: Paramètres thermodynamique d'adsorption de (CV) par différents adsorbants.	50

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, l'objectif primordial à l'échelle nationale et internationale, se focalise sur la protection de l'environnement et essentiellement sur l'amélioration de la qualité de l'eau. L'eau est l'une des ressources naturelles les plus précieuses de notre planète, qui représente plus de deux tiers de la surface de la terre, c'est pourquoi sa pollution par les produits chimiques organiques et inorganiques est une grave préoccupation environnementale [1].

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. En conséquence, ils génèrent une quantité considérable d'eaux usées colorées. Aujourd'hui, Il y a plus de 100 000 colorants disponibles commercialement, la production annuelle de colorant dans le monde entier et autour de 7105 tonnes [2], environ 2% sont rejeté dans les effluents des industries [3]. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [4]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et posent de graves problèmes à la vie aquatique et cause des dommages à la nature esthétique de l'environnement. Les colorants sont les premiers polluants à être détecté dans les eaux usées [5]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution les effluents industriels contenant les colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption.

Le processus d'adsorption est l'une des technologies les plus disponibles et les plus utilisées pour éliminer les contaminants organiques dans le traitement des eaux usées. Le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilise en raison de sa grande capacité d'adsorption [6]. Toute fois, le charbon actif est très coûteux [7] et sa régénération par des traitements chimiques ou thermiques est très onéreuse et destructive.

Au cours des dernières années un bon nombre d'études se sont focalisées sur l'utilisation de certains adsorbants à partir de déchets naturels tels que: la sciure de bois, les coquilles de noix, les noyaux de fruits ...etc. L'utilisation de ces bio-adsorbants, disponibles et avec un coût de revient très faible [8] a montré ses preuves comme alternatives aux adsorbants traditionnels coûteux.

La présente étude s'appuie sur les résultats des recherches antérieures qui permettent de montrer l'utilisation des déchets d'activités agricoles dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des colorants des industries textiles par adsorption.

Pour cela, nous avons divisé notre travail en trois chapitres :

Le premier chapitre groupe des généralités sur les colorants, classification, leur utilisation et leur impact sur la santé et l'environnement.

Dans le deuxième chapitre nous donnons des généralités sur l'adsorption, essentiellement les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour décrire ce phénomène à l'interface solide/ liquide. Ainsi qu'une étude bibliographique sur le charbon actif et les précurseurs les plus utilisés pour l'élaboration de ce dernier.

L'étude de l'adsorption d'un colorant cationique (Cristal Violet) sur des adsorbants naturel fera l'objet du troisième chapitre. Nous allons présenter une revue bibliographique, de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiées entre 2014 et 2020 concernant l'étude de l'élimination du Cristal Violet du fait de sa toxicité et de sa très large utilisation. Résumant l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme le pH, la concentration du milieu, la cinétique, les isothermes d'adsorption ainsi que leurs modélisations.

Références bibliographiques

- [1] **Aluyor, E.O., Badmus, O.A.M., (2008).** "COD Removal from Industrial Waste, Water using Activated Carbon prepared from Animal horns", *African J of Biotech*, Vol.7, pp. 3887-3891.
- [2] **Garg, K., Kumar, R., Gupta, R. (2004)** "Removal of malachite green dye from a queous solution by adsorption using agro industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*," *Dyes and Pigments*, vol. 62, pp. 1–10.
- [3] **Velmurugan, P., Rathina, V.K., Dhinakaran, G. (2011).** "Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 1, pp. 7–14.
- [4] **M. Daoud., O. Benturki .(2014).** Activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. Adsorption d'un colorant de textile Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, USTHB B.P. 32 El Alia, 16111, Bab Ezzouar, Algiers, Algeria
- [5]. **Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. 1996.** "Microbial decolorization of textile-dye containing effluents: a review," *Bioresource Technology*, vol. 58, no. 3, pp. 217–227.
- [6] **Michal K, Bruno, D and Ewa C.B., (2005),** *J. Phys. Chem. B*. 109, p : 9216-9225.
- [7] **Chowdhury, S.S., Das Saha, P. 2011.** "Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk," *Carbohydrate Polymers*, vol. 86, no. 4, pp. 1533–1541.
- [8] **Boumchita, S., Lahrichi, A., Benjelloun, Y., Lairini, S., Nenov, V., Zerrouq, F. (2016).** Removal of cationic dye from aqueous solution by a food waste :Potato peel. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (1) .73-84.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES COLORANTS

Introduction

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque.

L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers. En 1988, la production française a été de 46500 tonnes. Le procédé de fabrication de ces composés repose sur les amines benzéniques (anilines, naphtylamine) qui aboutissent à des réactions de diazotation et de copulation [1].

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation [2], il est important de mentionner qu'en environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [3].

I.1.Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. **Le tableau I.1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

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)
Carbonyl	(-C=O)	Diméthylamino	(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl	(-C=C-)	Hydroxyl	(-HO)
Nitro	(-NO ₂ ou -NO-OH)	Alkoxy	(-OR)
Sulphure	(>C=S)	Groupements donneurs d'électrons	

I.2. Classification

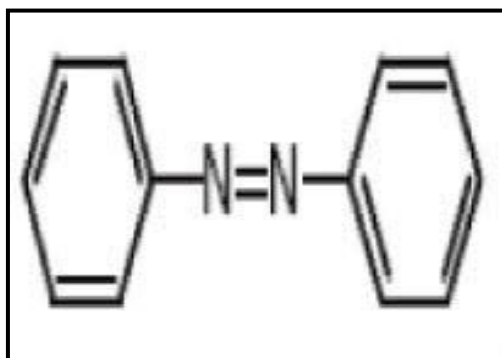
Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale).

1. Classification chimique

Est un classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Ce classement intéresse surtout les fabricants de matières colorantes.

a. Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (**Figure I.1**) qui s'avère être stable comme colorants de textile [6]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [7].

**Figure I.1 :** Squelette azoïque.

b. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [8].

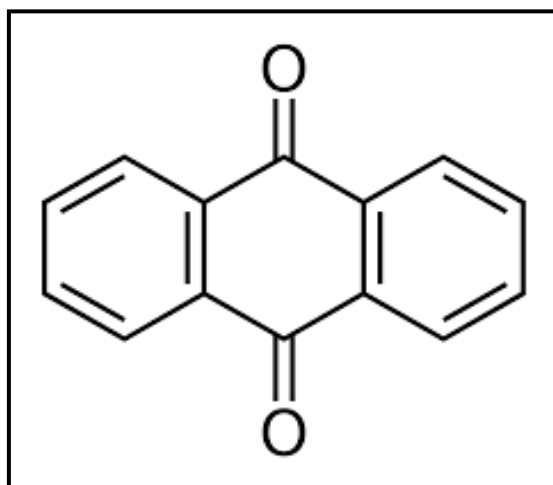


Figure I.2: Squelette anthraquinonique.

c. Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane :

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [9].

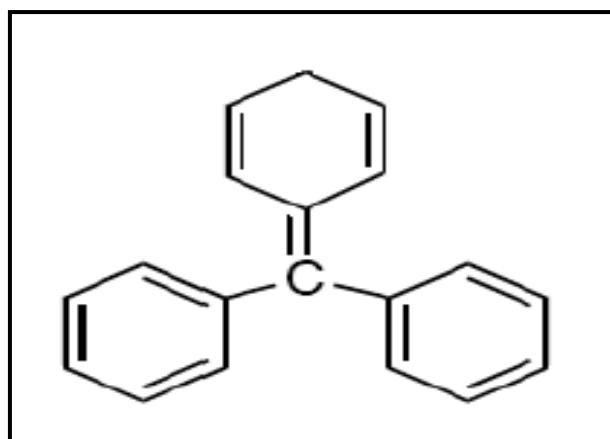


Figure I.3: Squelette triphénylméthane

d. Colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des colorant pouvant aller de l'orange au turquoise (**Figure I.4**) [10].

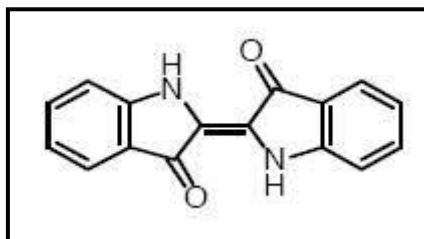


Figure I.4 : Squelette indigoïde.

e. Colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (**Figure I.5**), caractérisée par la présence d'un groupe nitro (NO_2) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [11].

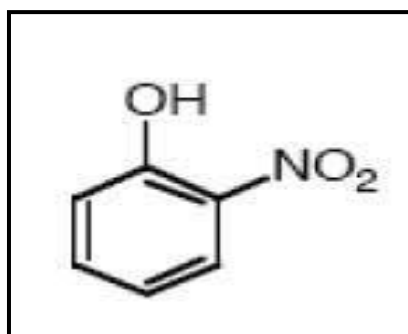


Figure I.5 : Squelette nitrosés.

f. Colorants xanthènes

Ces colorants sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine. Ces colorants ont une propriété à fluorescer. Moins utilisés en tant que teinture, ils sont utilisés comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines (**figure I.6**) [12].

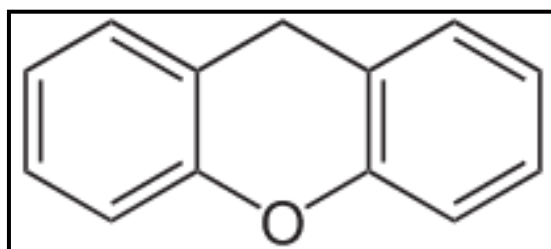


Figure I.6 : formule chimique de xanthène

g. Colorants phtalocynines

Ces colorants ont une structure basée sur l'atome centrale de cuivre ou d'un autre métal de transition (**figure I.7**). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction de dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc....)[12].

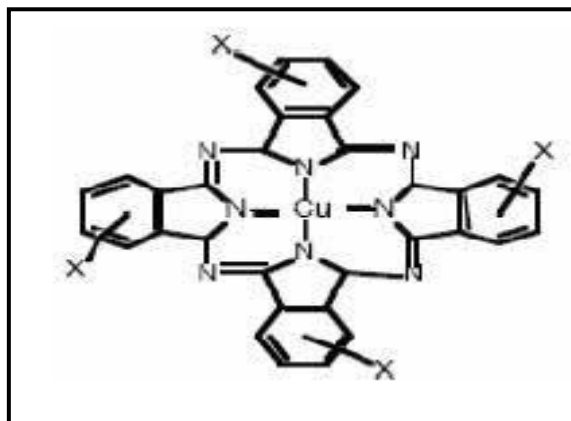


Figure I.7: Formule chimique de phtalocynines.

2. Classification tinctoriale

Est un classement par domaine d'application ; utilisé par le teinturier (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). Ainsi il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de fixation ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est de type ionique, hydrogène de Van der waals ou covalente. Il y a différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [13].

2.1. Colorants solubles dans l'eau

a. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (**Figure I.8**), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [14].

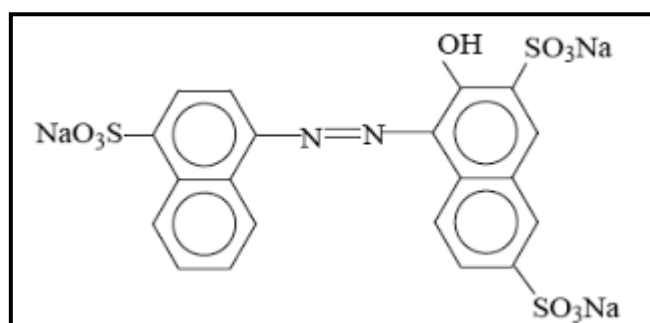


Figure I.8 : Structure d'un colorant anionique (Colorant C.I. Acidred 27)

b. Colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (**Figure I.9**). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [9].

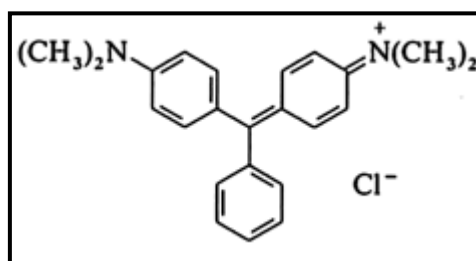


Figure I.9: Structure d'un colorant basique (Colorant CI Basic green 4)

c. Colorants directs

Ce sont des colorants acides, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [15].

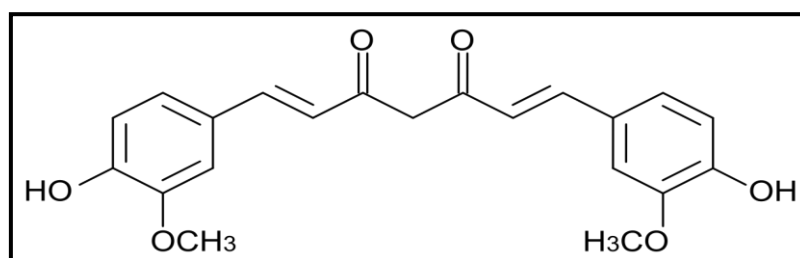


Figure I.10 : Structure d'un colorant direct (la curcumine)

d. Colorants à complexe métallique(Mordants)

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants.

Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [16].

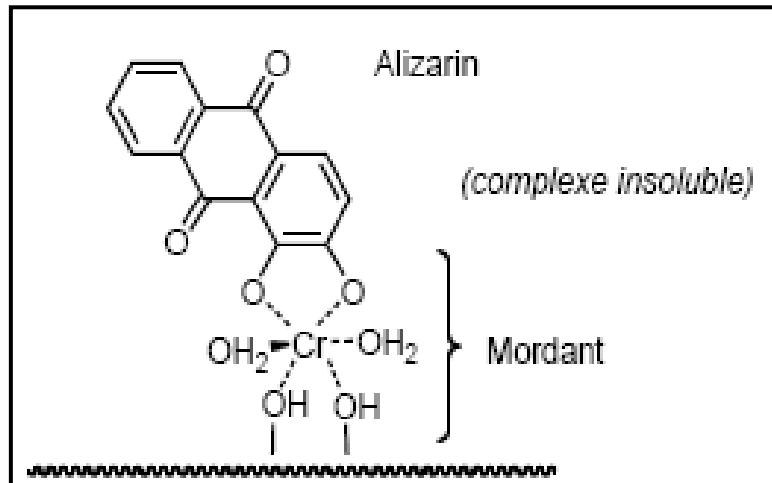


Figure I.11: Structure d'un colorant mordant (Colorant Alizarin)

e. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [16].

2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [16].

a. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduits en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble (leuco dérivé) et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'anthraquinone qui s'appliquent à basses températures ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$) [17]. Les colorants de cuve s'utilisent le plus souvent pour la teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques. Ils résistent à l'action de l'eau de javel et également et soluble en milieu alcalin.

Un exemple de transformation d'un pigment : l'indigo

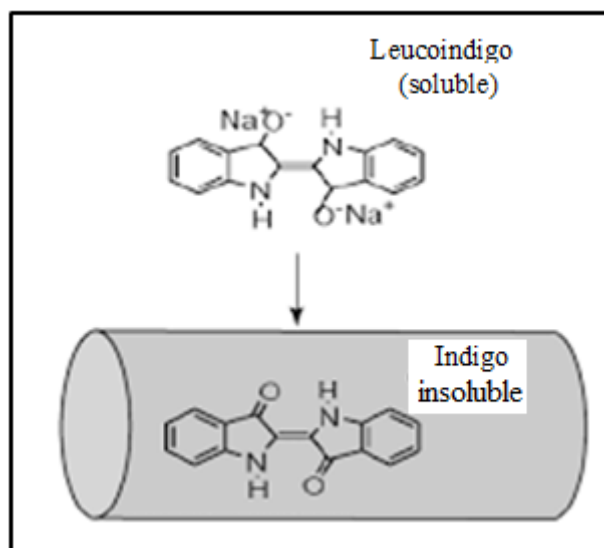


Figure I.12: Structure d'un colorant de cuve

b. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [18].

c. Colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) [19]. Le **tableau I.2** regroupe les colorants tinctoriaux distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile

Tableau I.2 : Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile [20].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques, hydrosolubles.
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux.
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement àcellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Dispersé	Non hydrosoluble.
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant.
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre.
Decuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [21] :

- L'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, du transport, textiles à usage médical)
- L'industrie de matières plastiques (pigments).
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques...
- L'imprimerie (encres, papier) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants).
- L'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...)

I.4. Toxicité et impact environnementale

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle [22].

1. Dangers évidents

- **Eutrophisation**

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

- **Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matières organiques sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. [23], estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [24] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g.L⁻¹. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

2. Dangers à long terme

- **Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [25]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [26], leuco-dérivés pour les triphénylméthanés [27].

- **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 être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. [11]. La figure suivante (I.13) montre les conséquences de bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

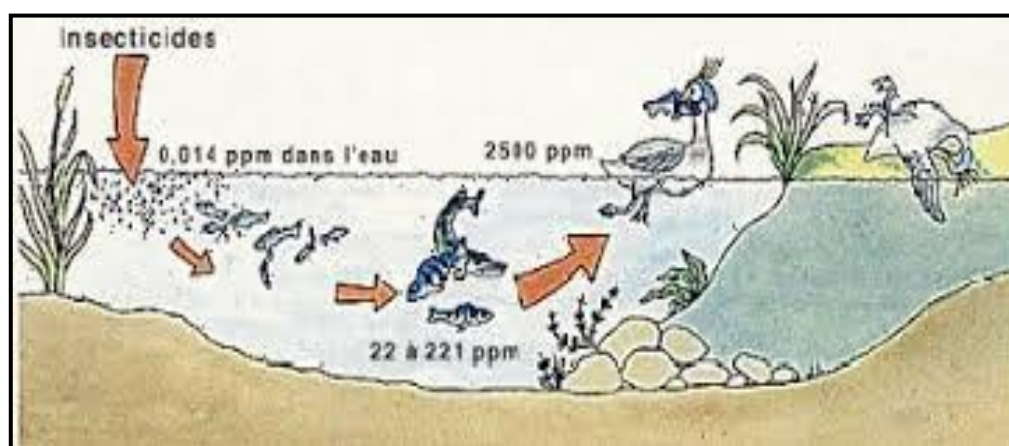


Figure I.13: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau

- **Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg.L^{-1} . Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [28]

I.5.Nécessité de traiter les effluents textiles

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont

toxiques et le traitement s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [29]. Le (tableau I.3) montre le taux de fixation de différents classes de colorants sur les fibres.

Tableau I.3:Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [8]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

I.6. Techniques d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés :

1. Le traitement chimique

- L'oxydation classique, par des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaClO), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes.
- La réduction par l'hydrosulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (comme réactifs), conduit à la destruction ou la décomposition de la molécule du colorant.
- La méthode compleximétrique, est une méthode titrimétrique fait intervenir des réactions de formation de complexes.
- L'oxydation avancée, consiste à dégrader les molécules de colorants en CO_2 et H_2O au moyen de rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [30].

2. Le traitement biologique

Epuration biologique des eaux est la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes.

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories :

- Aérobie en présence d'oxygène
- Anaérobie sans oxygène

3. Le traitement physique

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux usées :

- La méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, suivie de leur floculation en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer.
- L'échange d'ions, est un procédé par lequel, dans certaines conditions, un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution, et rejette un autre ion de même signe.
- Les techniques membranaires, sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression (La filtration sur membrane, et l'osmose inverse).
- L'adsorption sur le charbon actif. L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques [31].

On résume dans le tableau ci-dessous les différentes méthodes d'élimination des colorants.

Tableau I.4: Diverses méthodes d'élimination des colorants des eaux usées

Méthodes physiques	Méthodes chimiques	Méthodes biologiques
Adsorption	L'oxydation classique	Dégradation aérobie
Précipitation	L'oxydation avancée	Dégradation anaérobie
Échange d'ions	La méthode compleximétrique	
Les techniques membranaires	La réduction par le (Na ₂ S ₂ O ₄)	

Le **tableau(I.5)** représente une comparaison des différentes techniques de dépollution des effluents textiles.

Tableau I.5 : Comparaison des techniques de dépollution des effluents textiles [10].

Technique	Avantages	Inconvénients
Coagulation/Floculation par Alun, Chaux, trichlorure de fer, poly-électrolytes.	- Équipement simple ; -Décoloration relativement rapide ; Réduction significative de la DCO.	Formation de boues ; Adjonction des produits chimiques nécessaires ; Fonctionnement onéreux ; Coagulants non réutilisables ; Réduction spécifique de la Couleur.
Les techniques membranaires le cas de l'osmose inverse, nano-filtration, microfiltration, ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide ; Pas d'addition de produits chimiques ; Faible consommation énergétique ; Réduction de la couleur ; Grands volumes traités.	Investissement important ; Sélectif ; Encrassement rapide des membranes ; Pré et post traitements nécessaires.
Adsorption Par Carbone activé, Silice...	Réduction efficace de la couleur ; Technologie simple ; Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants.	Investissement et coûts de fonctionnement élevés ; Lent et limité en volume ; Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible ; Sélectif ; Formation de boues.
Oxydation Chimique Par ozone, réactif de fenton, chloration.	Traitement de gros volumes ; Diminution nette de la coloration ; Décoloration rapide et efficace ; Opération simple ; Oxydant puissant.	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés ; Efficacité limitée pour Certains colorants ; Produits d'oxydation inconnus Coûts élevé ; Formation de sous produits de chloration (Cancérogènes).

Références bibliographiques

- [1] **Arnaud. P., (1990).** Cours de chimie organique, 15^{ème} édition, Dunod. .
- [2] **sauer.T., Gesconeto.G.H.J.,Moreira.(2002).**R. F. P.M, 149.147-154.
- [3]**Daneshvar N., Salari D., khataee A.R. (2003).**Photochem.Photobiol , Chemistry, 111-157.
- [4]**Lei Yu., Yong-mingluo.(2014).** The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon.Journale of enviromental chemical engineering.2.220-229.
- [5]**Auta,M., Hameed.B.H .(2014).**Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal.237.352–361.
- [6]**Selhan, K.A, Turgay, T.b., Suat, U., Murat, E.(2008).**Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption.BioresourceTechnology .99 . 6214–6222
- [7]**Emmanuel Tertre.(2005).** Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse.
- [8]**Gupta,G.S., Prasad,G., Singh,V.N.(1990).** Removal of Chrome dye from aqueous solutionsmixed adsorbents fly ash and coal, Water Research., 24 (1). 45-50
- [9]**Acemioglu, J.(2004).** Colloid Interface Science.274 .371-379.
- [10]**E. Zawlotski. Guivarch.(2004).** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton : application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse Doctorat ; Université de Marne La-Vallée .
- [11]**Malik,P.K.(2003).** Dyes pigments .56. 239-249.
- [12] **OualidBaghriche, (2005),** Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire pour l'obtention du diplôme de magistère, université Mentouri Constantine.
- [13] **Shoure J. (1990),** Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties colorants, BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre .1.
- [14]**Slejko, F.L. (1985).** Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [15]**Lemonnier,M .,Viguiet,M. (2002).** Les textiles et leur entretien ; 7^{ème} Edition : Jacques Lanore ; Paris .104-105
- [16]**Y.S.HO, G. Mc Kay.(1999).** Process Biochem.34.451-465.
- [17]**Needles,L.H .(1986).**Textile fibres, dyes, finishes, and processes; University of Davis California.

- [18] Stolte, M., Vieth, M. (2001). *Acta Endoscopica*. 31 (2). 125–130.
- [19] Papic S.S., Koprivanac N., Bozic, A.L.C. (2000). Removal of reactive dyes from waste water using Fe(III) coagulant; *Color. Technol* ; 116. 352-358.
- [20] Demirbas, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of Hazardous Materials* .167. 1–9.
- [21] Crepy, M.N. (2004). "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin.
- [22] Cooper, P. (1995). *Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press.
- [23] Manahan, S.E. (1994). *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A, CRC Press
- [24] Willmott, N.J., Guthrie, J.T., Nelson, G. (1998). The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *Journées Scientifiques du CAMES*. 114. 38-41.
- [25] Ganesh, R. (1992). Fate of azo dye in sludges, Th :Chim, Virginia polytechnic Institute and state University, 193.
- [26] Brown, M.A., Devito, S.C. (1993). Critical review in *Environmental Science & Technology*. 12(3). 405-404
- [27] Culp, S.J., Beland, F.A., Heflich, R.H. (2002). Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomalachite green, *Mutation research* (506/507). 55-63
- [28] Barrett, P.E.P., Joyer, L.G., Halenda, P.P., Am.P. (1951). *Chemical Society Reviews*. 73. 373-380.
- [29] Remade, F. (1998). *dictionnaire des sciences de l'eau*, Paris.
- [30] Arslan, I ; Balcioglu, A.I. (1999). Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes : A comparative study. *Dyes and pigments*, 43, 95-108.
- [31] Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., Heyder, B.De., Hazard, J. (2003). ; Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge ; *Journal of Hazardous Materials* .98. 91-106.

CHAPITRE II

ADSORPTION, ADSORBANTS

I. Adsorption

Introduction

Les phénomènes dont l'adsorption ont été observés 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 [1]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de polluant dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour :

- Séparation et purification des gaz : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants.
- Séparation liquides : le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries agroalimentaires, textile.....

I.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquide se fixent sur la surface d'un solide selon divers processus plus ou moins intenses. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide [2]. Le solide est appelé adsorbant et la substance qui s'adsorbe est l'adsorbât que nous appellerons plus couramment soluté afin d'éviter toute confusion avec l'adsorbant.

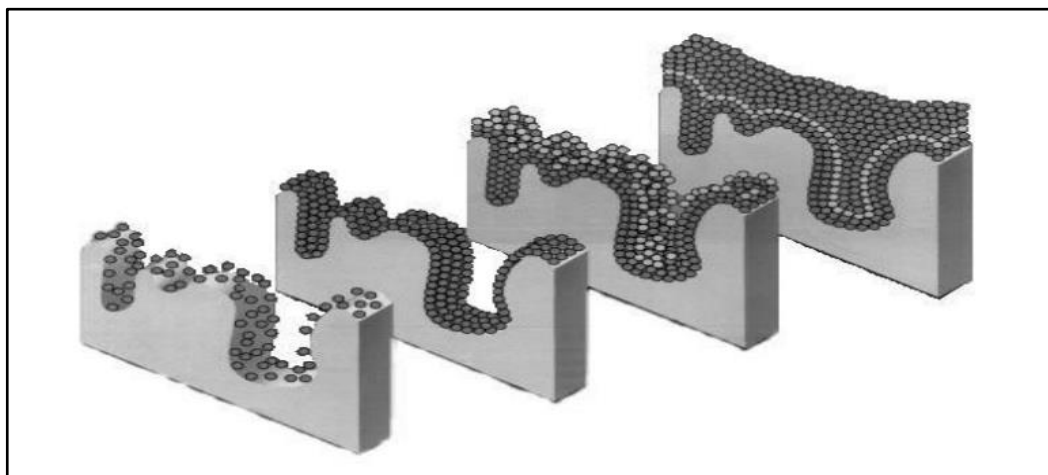


Figure II.1: Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant

I.2.Types d'adsorption

Selon la nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide, on peut distinguer deux types d'adsorption de nature différente:

1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique (**Figure II.2**) se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal.mol^{-1} [3]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbé) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [4]. La physisorption est rapide et réversible.

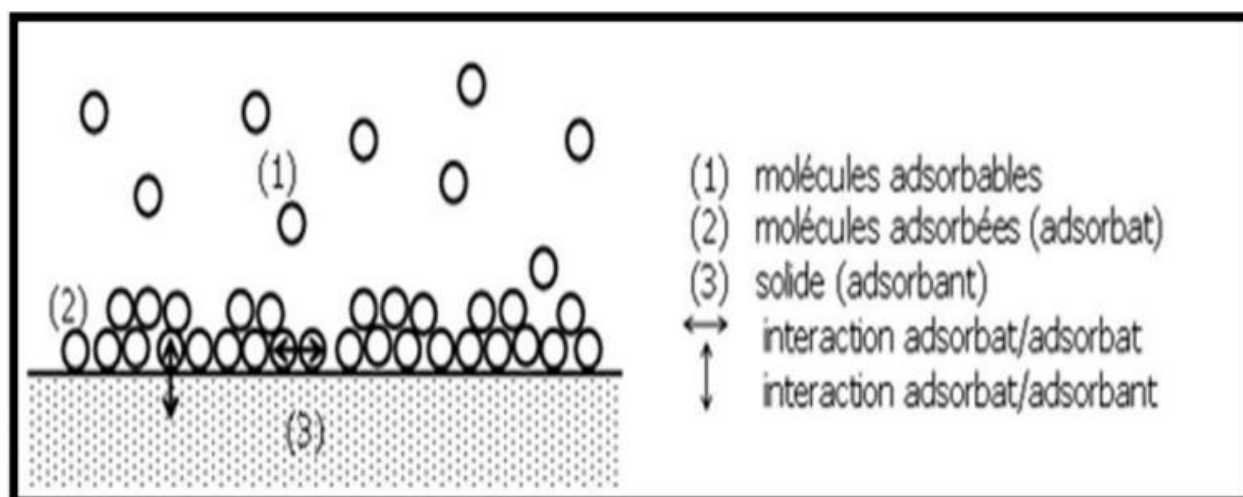


Figure II.2: Schéma de l'adsorption physique

2. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbé et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [3]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et $200 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ [5].

Le **tableau** suivant résume les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique :

Tableau II.1: Différences principales entre l'adsorption physique et chimique [6]

Caractérisation	Adsorption chimique	Adsorption physique
Liaison	Chimique	Van Der Waals
Température du processus	Plus élevée	Relativement basse
Chaleur d'adsorption	$> 10 \text{ kcal.mol}^{-1}$	1 à 10 kcal.mol^{-1}
Processus de désorption	Difficile	Facile
Cinétique	Lente	Très rapide
Formation des couches	Monocouche	Multicouches
Réversibilité	Irréversible	Réversible

I.3.Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) [7]. La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [8].

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **figure II.3** fait intervenir les étapes suivantes :

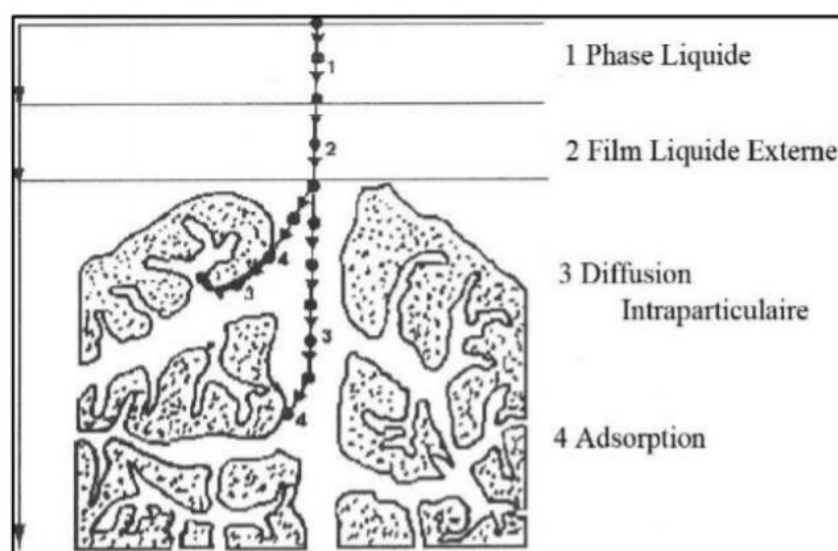


Figure II.3: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux.

Les mécanismes d'adsorption peuvent être décomposés en plusieurs étapes faisant appel à des processus de diffusion, en particulier quatre phases peuvent être distinguées :

- 1- Transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- 2- Transfert de la couche limite vers la surface adsorbante (diffusion externe);
- 3- Transfert de la surface vers les sites adsorbants (diffusion intraparticulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores);
- 4- Fixation, complexation ou précipitation des solutés [9,10]

I.4. Facteurs influents l'adsorption

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

1. Caractéristiques de l'adsorbant

- **Polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption, on peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, etc eux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés [11].

- **Porosité**

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [12].

- **Surface spécifique**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). La capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [13]. Cette surface peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale.

- **Structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [14]. En général, l'adsorption augmente avec la porosité de l'adsorbant.

2. Caractéristiques de l'adsorbât

- **Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée**

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués[15]. Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire.

- **Solubilité**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue.

- **Concentration**

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich

3. Paramètres physico-chimique

Tels que la température et le pH qui ont une influence considérable sur le phénomène d'adsorption.

- **Température**

L'adsorption physique se déroule généralement à basse température et en remarque pas de modification significative dans l'intervalle 5-20 °C. L'étendue de la chimisorption augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à une certaine limite et ensuite elle commence à diminuer [16]. La vitesse d'adsorption varie en fonction de la température, généralement elle obéit à la loid'Arrhenius

- **pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [17]. Les meilleurs résultats sont obtenus aux pH acides pour les adsorbats cationiques et aux pH basiques pour les adsorbats anioniques [11], en tenant compte du point isoélectrique de l'adsorbant. En effet le pH_{pzc} représente la frontière où la charge de surface est nulle et change de signe.

$pH < pH_{pzc}$: La charge de surface nette est positive.

$pH > pH_{pzc}$: La charge de surface nette est négative.

I.5. Isothermes d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou $\frac{X}{m}$ et la concentration de soluté en solution C_e .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [18].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (1)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg.L⁻¹)

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg.L⁻¹)

q_e : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g⁻¹)

X : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (L)

I.6. Classifications des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées S(Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). **La figure (II.4)** présente cette classification [19].

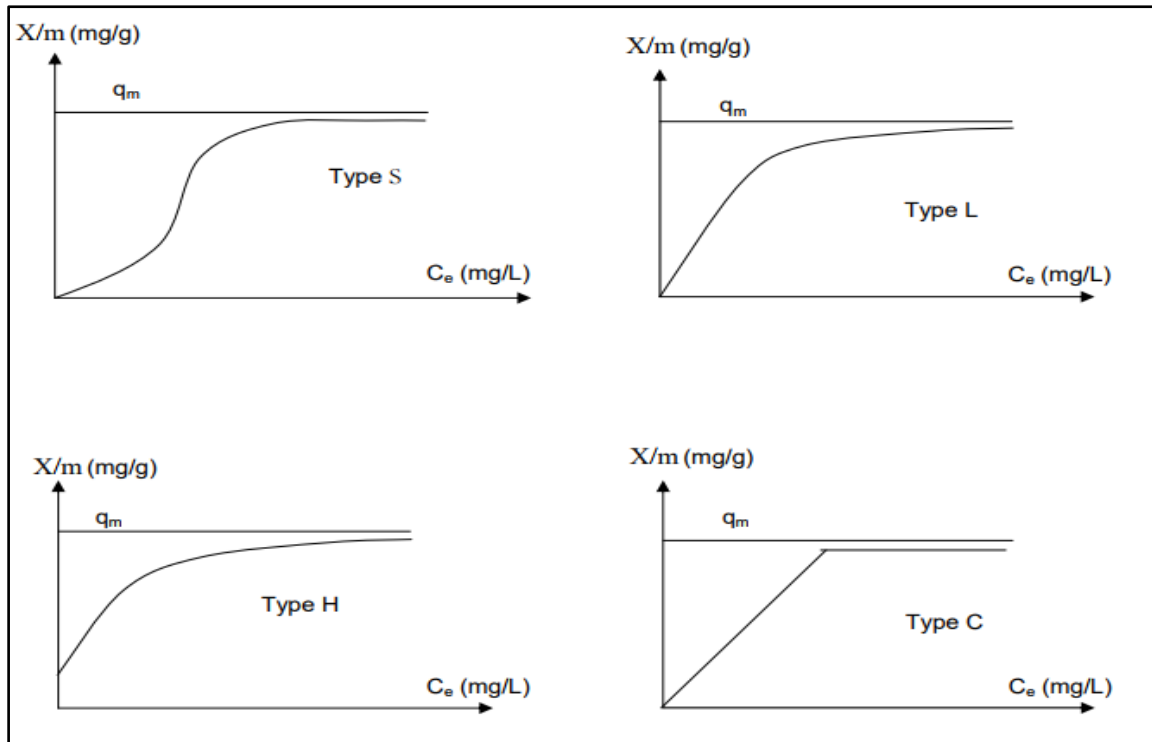


Figure II.4: Les isothermes d'adsorption en phase liquide.

- **Isotherme de classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la 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 à plat, ce qui minimise leur attraction 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 [19].

- **Isotherme de classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Wals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

- **Isotherme de 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. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

- **Isotherme de Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [15].

I.7. Modèle d'isotherme d'adsorption

1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [20] :

- L'adsorption se produit sur des sites identiques (possédant la même énergie).
- L'adsorption se produit en monocouche.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

A partir de ces hypothèses, la forme non linéaire de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée par l'équation (2):

$$q_e = \frac{k \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + k \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

Où :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

q_e : Quantité de substance adsorbée par une unité de masse d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

k : Constante de langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

b : Capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

2. Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich a été largement utilisé pour décrire les données d'adsorption sur une surface d'adsorbant hétérogène [21]. Dans ce cas, on suppose que les sites de liaison plus forts sont occupés d'abord et que la force de liaison diminue avec un degré croissant d'occupation du site. On peut mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. La forme non linéaire de l'isotherme de Freundlich est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = k_f \cdot C_e q^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Où :

q_e : capacité d'adsorption (mg.g⁻¹)

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹)

k_f : paramètre de Freundlich reliée à la capacité d'adsorption.

$\frac{1}{n}$: L'intensité de l'adsorption et le type d'isotherme

(Irréversible ($\frac{1}{n} = 0$), favorable ($0 < \frac{1}{n} < 1$) et défavorable ($\frac{1}{n} > 1$))

3. Théorie de BET

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer Emmett et Teller, elle envisage l'adsorption en multicouche et rend compte de type II et III des isotherme d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés, les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant et les sites sont indépendants les uns des autres [22].

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$q = \frac{A \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (A - 1) \cdot \frac{C_e}{C_s}] \cdot \frac{C_e}{C_s}} \quad (4)$$

Où :

Q_m : Capacité ultime d'adsorption (mg.g⁻¹)

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg.L⁻¹)

C_s : Concentration de la matière dissoute à l'état de saturation (mg.L⁻¹)

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface

4. Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe de la cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption multicouches décrite par la relation (5) [23]

$$\frac{q_e}{q_{max}} = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{-q_e}{q_{max}}\right) \quad (5)$$

Où :

k_E : Constante d'équilibre d'Elovich (L.mg⁻¹)

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption d'Elovich (mg.g⁻¹)

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹)

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre (g.L⁻¹)

5. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation.6) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich [24].

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (A_T \cdot C_e) = B \cdot \ln A + B \cdot \ln C_e \quad (6)$$

Où :

b_T, A_T : Constantes de l'isotherme de Temkin

R : Constante des gaz parfaits (8.314 J. k⁻¹ mol⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg.L⁻¹)

T : Température absolue (K)

La modélisation des différentes isothermes est donnée sous forme linéaire (**Tableau II.2**), cette modélisation permet la détermination des constantes des différents modèles.

Tableau II.2: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles.

Modèle	Equation de l'isotherme	Graphe
Langmuir	$q_e = \frac{k \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + k \cdot C_{eq}}$	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
Freundlich	$q_e = k_f \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = f(\ln C_e)$
B.E.T	$q = \frac{A \cdot C_e \cdot Q_m}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (A - 1)] \cdot \frac{C_e}{C_s}}$	$\frac{C_e}{[q_e(C_e - C_s)]} = f\left(\frac{C_e}{C_s}\right)$
Elovich	$\frac{q_e}{q_{max}} = k_E \cdot C_e \cdot \exp\left(\frac{-q_e}{q_{max}}\right)$	$\ln\left(\frac{q_e}{q_{max}}\right) = f(q_e)$
Temkin	$q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \cdot \ln(A_T \cdot C_e)$	$q_e = f(\ln C_e)$

I.8. Modèles cinétiques 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

1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_t : Capacité d'adsorption au temps

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption (min⁻¹)

2. Modèle du pseudo-second ordre

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Où :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg.g⁻¹)

q_t : Capacité d'adsorption à l'équilibre au temps t

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption (g.mg⁻¹.min⁻¹)

3. Modèle de diffusion intra-particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra- particulaire [25].

$$q = K_p \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (9)$$

Où :

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

C : Constante

I.9. Thermodynamique de l'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus généralement exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Le coefficient de distribution k_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression (10) [26] :

$$k_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m} \quad (10)$$

Où :

k_d : Coefficient de distribution (L.g⁻¹)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹)

V : Volume de l'adsorbat (L)

m : Masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (11)$$

Associée à la relation obtenue par intégration de Van'tHoff :

$$\Delta G = -R.T.Lnk_d \quad (12)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (13)$$

Où :

ΔH : Enthalpie (kJ.mol⁻¹)

ΔS : Entropie (J.k⁻¹.mol⁻¹)

ΔG : Energie libre (kJ.mol⁻¹)

R : Constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹. K⁻¹)

T : Température (K)

II. Les adsorbants

Généralités

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés et de poudre. Les charbons actifs ont été les premiers matériaux adsorbants à être utilisés à l'échelle industrielle. En 1860, le charbon de bois a été employé pour éliminer le goût et les odeurs des eaux distribuées en Angleterre par les municipalités. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées, et à l'évolution industrielle du XIX^{ème} siècle, les charbons actifs ont fait l'objet de nombreuses recherches qui en a fait un produit industriel conventionnel mais aussi de haute technologie.

Ils sont utilisés dans une très large variété de procédés comme l'élaboration de produits alimentaires, produits pharmaceutiques, dans le domaine de la pétrochimie et pour le traitement des eaux résiduaires et domestiques.

Les adsorbants sont divisés en deux groupes : polaires comme le gel de silice, l'alumine... etc, et les adsorbants non polaires comme le charbon actif [27].

II.1. Principaux adsorbants industriels

Actuellement les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans (**le tableau II.3**)

1. Zéolithes

Ce sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale $(AlO_2M, nSiO_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes qui diffèrent par la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} V.m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires [28].

Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux.

Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. Leur surface spécifique ne dépasse pas $900 m^2.g^{-1}$ mais, ils présentent une bonne sélectivité.

2. Gels de silice

La préparation du gels de silice peut être faite à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, par un procédé hydrothermal. La surface des pores est couverte par des groupements Si-OH donnant des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, souvent hydrophiles, et les

macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique est de l'ordre de 350 à 800 m².g⁻¹ [29].

3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du tri-hydroxyde d'aluminium qui conduit à un produit de composition approximative Al₂O₃, 0.5H₂O, possédant une structure poreuse à conséquence du départ de molécules d'eau. Ils sont amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, leur surface spécifique varie entre 150 à 300 m².g⁻¹ [30].

Tableau II.3 : caractéristiques Al(OH)₃ des principaux adsorbants industriels [31].

Taille des adsorbants	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II. 2. Adsorbants à faible coût

En générale la croissance agricole (**Tableau II.4**) s'accompagne d'une augmentation des déchets agricoles. Les déchets forestiers (écorces des arbres, déchets de bois,..) et agricoles (coquille d'amande,...) constituent un gisement de biomasse renouvelable très important dont la valorisation a fait l'objet d'attention ces dernières années. Plusieurs auteurs [32] ont indiqué l'importance économique de ces déchets de leur potentielle.

En raison du coût élevé des adsorbants conventionnels, plusieurs chercheurs ont concentré leur intérêt sur la recherche et la production d'adsorbants, abondants, ayant un coût relativement faible et un bon pouvoir adsorbant vis-à-vis des colorants. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. **Le tableau II.4** montre la production agricole (t/année) dans certains pays en 2018 selon l'Organisation des nations unies pour l'alimentation e l'agriculture (**FAO**).

Tableau II.4: la production agricole dans certains pays en 2018 selon **FAO**

Produits (t) / Pays	Monde	Turquie	France	Maroc	EUA	Egypte	Algérie
Amande	3 214 522	100 000	1 133	117 270	1 872 500	-	57 213
Abricot	3 890 000	750 000	114 785	101 612	35 880	99 841	242 243
Noix	3 310 000	215 000	37 347	12 467	613 260	24 081	-
Olives	3 135 000	183 000	22 132	145 000	138 596	768 176	860 784
Dattes	5 000 000	35 577	-	111 701	37 240	1 562 171	1 094 700

II.3.Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [33] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [34]. Les caractéristiques des charbons actifs varient en fonction du précurseur (matériau de départ), de méthode de préparation et les conditions de traitement (température de pyrolyse et le temps d'activation...etc). Ils peuvent être présentés en générale sous deux formes différentes : grain ou poudre. La différence entre charbons actifs en grain et en poudre est établie sous la base de critères granulométriques : la taille moyenne des particules est inférieure à 0,18 mm pour le charbon actif en poudre et inférieure à 0,6 mm pour le charbon actif en grain. Le cas des fibres ne sera pas abordé, du fait de leur utilisation limitée dans le domaine du traitement des eaux. De nombreux matériaux carbonés, tels que le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon naturel, les résidus d'agricultures sont utilisés comme précurseurs pour la préparation de charbons actifs [35].

II.3.1. Origine de charbon actif

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux engendrés à partir de matières premières animale (les os) ou végétales, de différentes sources [36] comme les bois ; les coques d'arachide ; les noix de coco ; les noyaux de cerises , bagasse, le bambou, les tiges de coton , les écorces d'orange , les noyaux d'abricot , les noyaux d'olives, les quenouilles , et d'autres biomasses , les déchets solides des usines de production des jus de fruits et les noyaux des dattes...ect.

II.3.2. Définition du charbon actif

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Le conseil Européen des fédérations d'industrie chimique

(CEFIC) donne la définition suivante pour les charbons actifs «Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne; Ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne ; Ils sont en conséquence appelés adsorbants» [37].

II.3.3. Classification de charbon actif

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores.

1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre présente une granulométrie inférieure à 100 micromètres (100 μ m) avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Il a une large surface externe et une faible profondeur de diffusion ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide [7].



Figure II.5: Charbon actif en poudre.

a. Avantages et inconvénients du charbon actif en poudre

Tableau II.5: Avantages et inconvénients du charbon en poudre

Les avantages du CAP	Les inconvénients du CAP
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé.	le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L ⁻¹

2. Charbon actif en grains (CAG)

Le charbon actif peut-être fabriqué sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm. Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre. [38]



Figure II.6 : Charbon actif en grains.

a. Avantages et inconvénients du charbon actif granulé

Tableau II.6 : Les avantages et les inconvénients de CAG [37].

Avantages	Inconvénients
Le CAG est utilisé sous forme de Lit filtrant	La cinétique d'adsorption est lente
Il est facile à manipuler.	Il est plus coûteux que le CAP
Sa régénération est possible.	

b. Utilisation du charbon actif granulé

Ce type de charbon actif est couramment utilisé dans les installations de traitement de l'eau où le lit de carbone granulaire permet d'éliminer les goûts, les couleurs, les odeurs et les matières organiques dissoutes. En outre, le charbon actif granulé peut également être utilisé pour une application en phase gazeuse.

II.4.Préparation de charbon actif

L'étape d'activation permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [39]. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées et présentées dans la figure II.7.

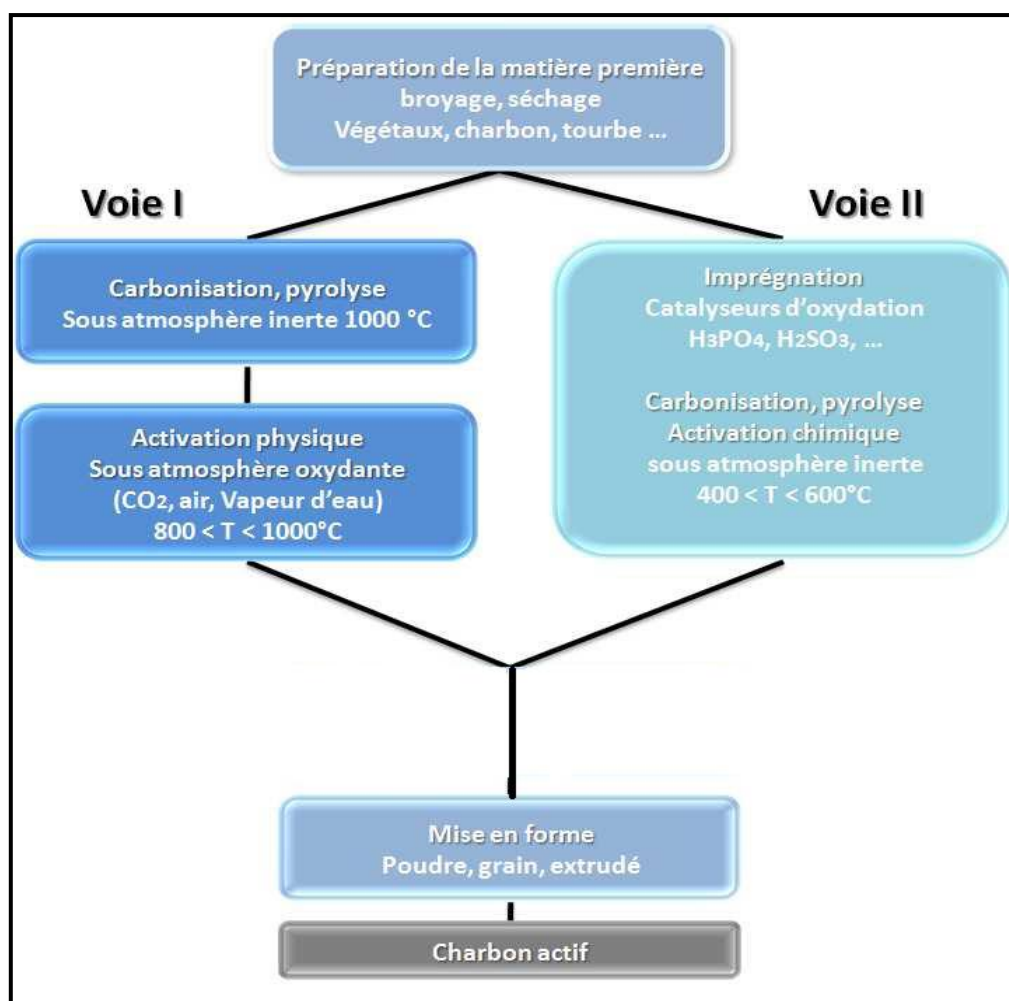


Figure II.7 : Principes de fabrication des charbons actifs.

1. Activation physique (Voie- I)

L'activation physique consiste en une oxydation du charbon à haute température (800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux principalement utilisés sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange.

Le contrôle de la température est un paramètre important car au dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [40].

2. Activation chimique (Voie- II)

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique (H_3PO_4), l'acide sulfurique (H_2SO_4), le sulfure de potassium (K_2S), le chlorure de zinc

(ZnCl_2), Des sels de cuivre (CuSO_4, \dots) ou la potasse ($\text{KOH}, \text{NaOH}, \dots$) [41]. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C . La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que la taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [41].

Finalement, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

II.5. Structure interne du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure II.8**). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés **pores**, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs [42].

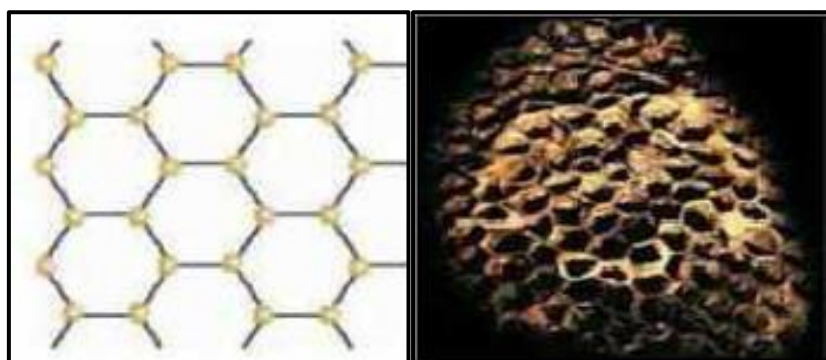


Figure II.8 : Une feuille de graphène.

1. Texture du charbon actif

La texture poreuse d'un charbon actif est définie par la figure géométrique que constitue l'arrangement des particules microscopiques et des pores dans un grain de charbon actif. Elle dépend du précurseur employé et des techniques de préparation mises en œuvre et se caractérise principalement par la surface spécifique et la porosité [43].

- La surface spécifique (aire massique) : la surface développée par le charbon actif et qui tient compte de toutes les irrégularités existantes à l'échelle moléculaire. Elle est rapportée à l'unité de masse de charbon et peut atteindre $2700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [44] ;
- La porosité : représente la fraction du vide existant dans le charbon actif. Elle peut atteindre 80% et dépend des dimensions des pores et de leurs distributions. Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique le **tableau II.7** et la **figure II.9** ci-dessous :

Tableau II.7 : Classification de porosité [45].

Type de pores	Rayon (nm)	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Volume massique ($\text{mL}.\text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	600 – 1500	0.2 – 0.6
Mésopores	2 – 50	20 – 70	0.02 – 0.1
Macropores	> 50	0.5 – 2	0.2 – 0.8

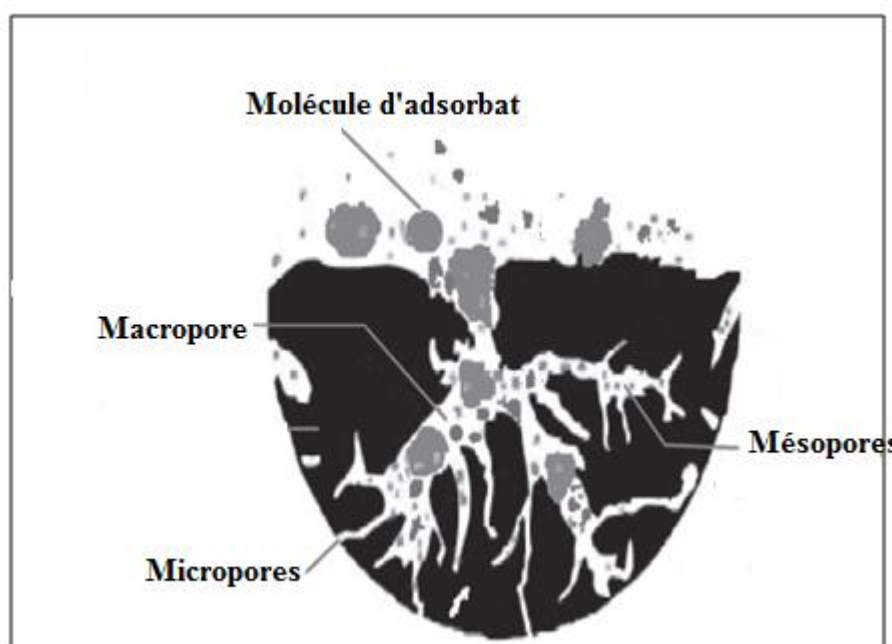


Figure II.9: Structure poreuse de charbon actif.

- Les micropores représentent généralement 90 à 95 % de la surface spécifique totale et sont responsable de la grande capacité d'adsorption des molécules de faibles poids moléculaire.
- Les mésopores (les pores de transition) représentent environ 5 % de l'aire massique totale du charbon. Ils sont le siège de tous les phénomènes de condensation capillaire.
- Les macropores jouent le rôle de couloir de passage vers les mésopores. Leur faible aire massique indique que leur rôle sur les capacités d'adsorption est limité [43].

Les groupements carboxyliques, anhydrides carboxyliques, phénoliques, carbonyles et lactones sont les plus couramment rencontrés (**figure II.10**) Ces groupements de surface sont à l'origine du caractère hydrophile du charbon actif et de son potentiel électrocinétique. Ils confèrent au charbon actif des propriétés acido-basiques [46].

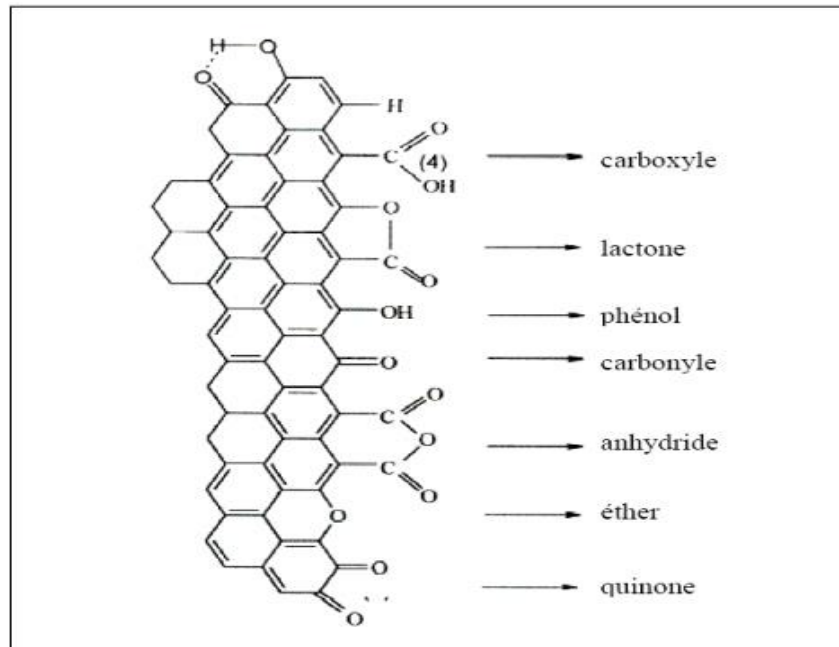


Figure II.10: les Groupements de surface du CA.

Références bibliographiques

- [1] **Özçimen, D., Egül, A., Meriçboyu, E. (2010).** Adsorption of copper (II) ions onto hazelnut shell and apricot stone activated carbons. *Adsorption Science and Technology* .28. N 4, 327-340.
- [2] **Sawalha, M.F., Peralta-Videa, J.R., Romero-Gonzalez, J., Duarte-Gardea, M., Gardea-Torresdey, J.L. (2007).** Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *Journal Chemistry. Thermodynamic*.39.488-492.
- [3] **Calvet, R., Terce, M., Arvieu, J.C., (1980).** *Ann Agron* .31. 385-427.
- [4] **Senesi, N., Chen, Y., Gerstl, z., Chen, Y., Mingelgrin, U., Yaron, B., (1989).** Editors, Springer-Verlag, Berlin.37-90.
- [5] **Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J.I., Bantista-Teled., A.C. Moreno-Castilla, Langmuir .(1998).**14. 1880-1886.
- [6] **Chitour, C.E., (1992).** Physico-chimie des surfaces. O.P.U, V. 2. Alger.
- [7] **Lauwerys, R., (1990).** Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3^{ème} édition, Masson, Paris.
- [8] **Nkolaiev, L., Brounina, E. (1973).** principe de la chimie physique des processus biologiques, Livre Russe, Edition Mir, Moscou.
- [9] **Bouranene, S., Fevet, P., Szymczyk, A. (2009).** Investigating nanofiltration of multi-ionic solutions using the steric, electric and dielectric exclusion model, *Chemical Engineering Science*. 64.3789-3798.
- [10] **Hazourli, S, Ziati, M, Hazourli, A, Cherifi, M., (2007).** Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07*. 187 – 192.
- [11] **Robert, L., Dardel, F., (1988).** Adsorption J 2730, *Traité Génie des procédés*.
- [12] **(1989).** Degremonts, *Memoto-Technique de l'eau*, Lavoisier et Documentation.
- [13] **Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknet, S., Barthèse, V., Krimissa, M. (2007).** Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 .249-275.
- [14] **Kaikake, K., Hoaki, K., Sunada, H., Dhakal, R. P., Baba, Y. (2007).** Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd(II), *Bioresource Technology*, 98 .2787-2791.
- [15] **Desjardins, R., (1997).** *Traitement des eaux*. 2^e Edition, Ecole polytechnique de Montréal.
- [16] **Giles, C.H., Macewan, T.H., Smith, D. (1960).** *Journal of Chemical Society, Part XI* .3973-3993.
- [17] **Weber, W. J., Ginlet, P. Mc., L. E. KTZ, (1991).** Sorption in subsurface systems concept, models

and effects on contaminant fate and transport, *Water Research*, 25.499-528.

- [18] **Langmuir, I.,(1918)**. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal Am. Chem. Soc.*, 40.1361-1403.
- [19] **F.C WU, R.L Tseng, R.S Juang,(2001)**. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane *Water Research*, 35.613-618.
- [20] **Langmuir, I., (1916)**.The constitution and fundamental properties of solids and liquids,*Journal of the American Chemical Society* , 38. 2221–2295.
- [21] **Freundlich, H.M.F., (1906)**.Uber die adsorption in losungen (On the adsorption in solutions),*ZeitschriftfürPhysikalischeChemie(Z.P.Ch)* .5.385-470.
- [22] **Brunauer., (1944)**. (The adsorption of gases and vapours)*Oxford university*.
- [23]**Karnitz, O., Vinicius, A.G. L., Cesar, P. M. J., Botaro, V. R.,SacramentoMelo, T. M., Pereira de Freitas Gil, R., Gil, L. F., (2007)**. Adsorption of heavy metal ion fromaqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse. *BioresourceTechnology*. 98. 1291-1297.
- [24]**Temkin, M, J., and Pyzhev, V., (1940)**.Recent modifications to Langmuir isotherms, *ActaPhysicochimica.U.R.S. S.12.217-222*.
- [25] **Mohamed, L, Et al., (2015)**. Etude cinétique et thermodynamique de l’adsorption des colorants monozyïques sur la polyaniline,*Journal of Materials and Environmental Science*. 6. 1049-1059.
- [26]**SelhanKarago,z a, TurgayTay b, SuatUcar a, Murat Erdem b. (2008)**.Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption.*BioresourceTechnology* ,99.
- [27] **Axtell,N.R., Sternberg, S.P.K.,Claussen,K.,(2003)** . Lead and nickel removal using microspora andlemnaminor, *Bioresource Technology*. 89. 41-48.
- [28] **Hamdaoui, O.,Naffrechoux, E.,(2007)** . Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon, *Journal Hazardouz Materials* .147. 381-394.
- [29] **(1986)**.Industrial alumina chemicals, *ACS Monograph*. 184.
- [30] **Barrer, Zeolites and clay**.minerals as sorbents and molecular sieves, *Academic Press*.
- [31] **Sun, L.M., et Meunier. F, (2007)**. Adsorption : aspects théoriques *Techniques de l’ingénieur* ,J 2. 730.
- [32] **Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh,,H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), (1997)** . Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, 35-101.
- [33] **Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. (1988)**. Active Carbon, New York,.
- [34] **Malik, R., Ramteke, D.S., Wate. S.R.(2007)**.Adsorption of malachite green on groundnut shell.
- [35] **Joseph, O., (2009)**. Etude du potentiel d’utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d’effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon.

- [36] **L.M Sun et F.(2007)** Meunier Adsorption: aspect théoriques. Techniques de l'ingénieur, J 2 730.
- [37] **Soleimani, M.,Kaghazchi, T. (2008)** .Adsorption of Gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones-An agricultural waste Bioresource Technology V 99 .5374-5383.
- [38] **GuedidiBenSlam, H.,(2005-2006)**.Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques; Thèse de doctorat, Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar.
- [39] **J. Alcaniz-Monge, M.A. De La Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano,** Carbon, **1997**, 35, 291.
- [40] **A. Ahmadpour, D.D. Do,** Carbon, **1996**, 34, 471.
- [41] **J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez- Polo, J.** Environ. Manage.,**2007**, 85, 833.
- [42] **Gomella, C., et Guerrée, H., (1983)**. Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales 2ème Edition Eryrolles, Paris.
- [43] **Bahnes, Z.,(2018)**. Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif. Thèse de doctorat.ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM.
- [44] **Slokar, Y.M. LE Marechal A.M. (1998)**. Methods of Decoloration of Textile wastewaters.Dyes and Pigments. 37. 335-356.
- [45] **Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., (1998)**.Textural and chemical characterization of microporous carbons, Advances in colloid and interface science.76-77. 271-294.
- [46] **Rodriguez-Reinoso F. Schuth, F.; Sing, K. S., J.; W.;Weitkamp, J., .(2002)**.Handbook of porous solids;, Vol 3, Wiley-VCHVerlag GmbH, Weinheim, Germany,Chapter 4.

CHAPITRE III

ETUDE

***BIBLIOGRAPHIQUE SUR
LE CRISTAL VIOLET***

III.1. Le Cristal Violet

Le Cristal Violet (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.

Les triarylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un, est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Un exemple de structure chimique est représenté dans la **Figure III.1**.

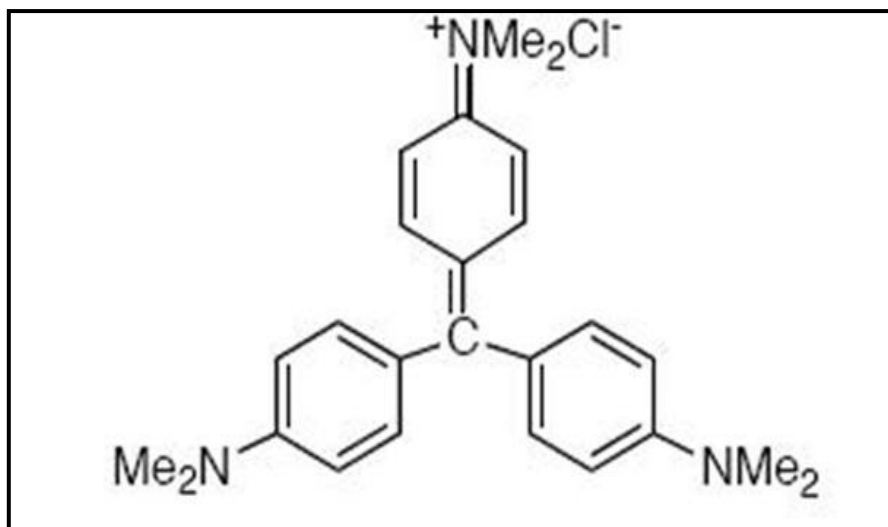


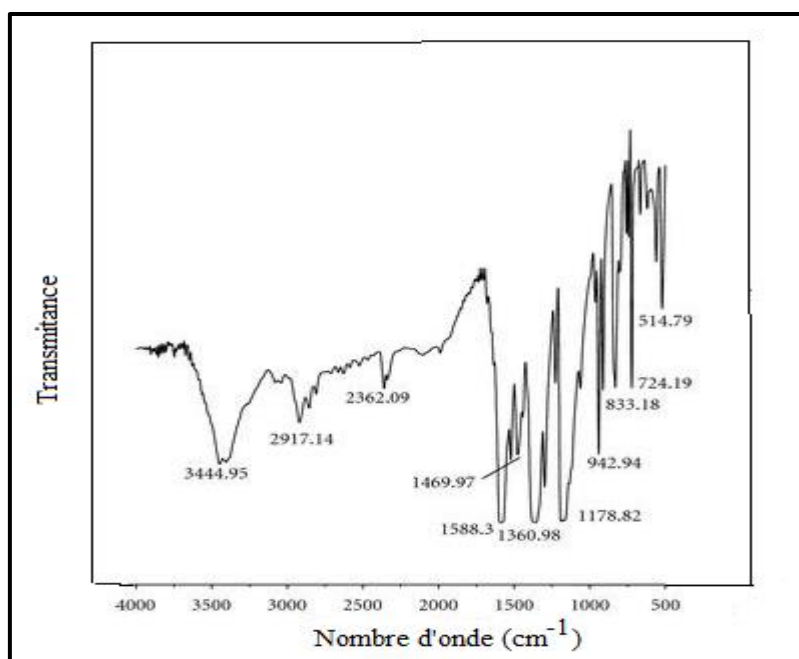
Figure III.1: Structure chimique du colorant triphénylméthane "Cristal Violet".

Le Cristal Violet (CV) fait partie des Violetes de méthyle, qui constituent un groupe de colorants basiques [1]. C'est une molécule complètement symétrique dans laquelle chaque groupe amino contient 2 groupes méthyle. Étant donné que le CV est un trimère de diméthylaniline stabilisé par résonance pour donner un composé très coloré, il y a six groupes méthyles [2].

La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ioncationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, lesquels la charge positive est fortement délocalisée. Il possède des propriétés anti-bactériennes, antifongiques, anti-helminthiques, antitrypanosomiennes, anti-angiogéniques et anti-tumorales. Le CV a été utilisé avec succès comme monothérapie et comme adjuvant au traitement dans une variété de maladies [2]. En plus, ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme 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 [3], les propriétés physico-chimiques et le spectre IR du Cristal Violet sont représentés dans **tableau III.1** et **figure III.2**.

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.

Propriétés	Cristal Violet (CV)
Noms chimique	Chlorure de 4-[4,4'-bis (diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-diène-1-llidène]diméthylammonium
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl
Numéro de CAS	548-62-9
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	407.98
Solubilité dans l'eau à 25 °C (g.L ⁻¹)	4
λ _{max} (nm)	590
Caractérisation chimique	Colorant basique
Couleur	Brillant violet
Odeur	Inodore

**Figure III.2:** Spectres IRTF du Cristal-violet.

Le Crystal Violet est toxique et peut être absorbé 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 et au cancer [4,5]. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est d'une grande importance.

III.2. Traitement des eaux contaminées par le Crystal Violet

L'adsorption des colorants générale et de cristal violet en particulier, sur le charbon actif a été longtemps utilisée et a donné de bons résultats. Cependant, ce charbon présente des inconvénients du point de vue économique et s'avère parfois inefficace par rapport à certains colorants. Ceci a conduit divers chercheurs à trouver des matériaux adsorbants économiques et efficaces. Dans ce contexte nous allons présenter, la synthèse de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiés entre 2010 et 2020 concernant l'étude de l'élimination du CV par adsorption sur des déchets d'origine agricole (**Tableau III.2**).

Tableau III.2: Comparaison de l'adsorption (CV) capacité à divers adsorbants.

Adsorbants	Q_{\max} (mg.g ⁻¹)	pH	T °(C)	Réf
Bagasse de la canne à sucre	692.1	7	45°	[6]
Feuille de bambou	393.16	7.36	32°	[7]
écorce de pamplemousse	254.16	6	30°±2°	[8]
Déchet de thé	175.4	7	25°	[9]
Résidu de café	125	6	20°±2°	[10]
Coque de cacao	43.50	8	35°	[11]
Fruit de doum	35.26	7	25°	[12]
Noyaux de palmier	24.45	7	25°	[13]
Coquille d'amande	12.2	6	20°	[14]

Ferreira, et al., (2015) [6] ont effectué la dépollution d'une eau contaminée de CV par adsorption en utilisant la bagasse de la canne à sucre comme adsorbant. Ils ont trouvés que l'adsorption maximale atteint 692.1mg.g⁻¹, dans un pH de 7 et de température de 45°C. Les expériences cinétiques ont montré que la quantité de CV adsorbé augmentait avec l'augmentation de la température.

Ghosh, et al., (2017) [7] ont réalisé une étude d'adsorption de CV, par un charbon actif préparé à partir de la poudre de feuilles de bambou modifié par chlorure de zinc (ZnCl₂). Le pourcentage maximal d'élimination observé était de 99,99% pour un temps d'équilibre de 20 min dans un pH de 7.36 et une température de 32°C. La capacité d'adsorption maximale observée était de 393.16 mg. g⁻¹.

Saeed, et al., (2010) [8] ont étudié l'adsorption du CV par des écorces de pamplemousse, qui a un potentiel d'application dans l'assainissement des eaux usées contaminées par des colorants en

utilisant un déchet solide générés par l'industrie des jus d'agrumes. Les écorces ainsi utilisés a été régénérée en utilisant NaOH 1 M avec un maximum (98,25%) de récupération de CV. Les résultats ont montré l'efficacité de cet adsorbant pour éliminer le CV d'une solution aqueuse dans des réacteurs à lit fixe et à écoulement continu.

Khan, et al., (2016) [9] ont montré que le déchet de thé peut-être employés comme la matière première pour produire un charbons actifs peu coûteux et rentable dans le traitement des eaux usées industrielles pour l'élimination des colorants basiques.

Lafi, et al., (2014) [10] ont démontré que le résidu du café peut-être employés comme adsorbant peu coûteux et efficaces. L'efficacité de ce matériel a été examinée en utilisant deux colorants basiques : le bleu de toluidine (TB) et le CV. Les capacités d'adsorption maximales étaient de 142,5 mg.g⁻¹ pour TB et 125 mg .g⁻¹ pour le CV, qui a été considéré comme élevé pour un matériel non traité. Cependant, la quantité de colorant adsorbé varie avec le pH initial de la solution, les concentrations initiales de colorant, le temps de contact et la dose d'adsorbant.

Theivarasu, et al., (2011) [11] ont étudié l'élimination de CV à partir des solutions aqueuses de charbon actif préparé des coques de cacao (Theobroma cacao), un déchet agricole. Ils ont constaté que l'adsorption de ce colorant augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant.

Ahmed, et al., (2020) [12] ont constaté que L'adsorption de CV sur les déchets de fruit de doum atteint l'état d'équilibre après environ 60 min. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption de CV se révèle efficace en milieu acide (pH <7), à température de 25°C et que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

Phyo, et al., (2020) [13] ont étudié l'adsorption de CV sur un charbon actif préparé à partir des noyaux du palmier dattier. Ils ont trouvé que l'adsorption augmente avec l'augmentation la température et que le charbon préparé à partir du sous-produit agricole a une capacité d'adsorption adéquate et peut être utilisé comme adsorbant efficace et rentable pour l'élimination du CV des eaux usées textiles.

Ilyasse, et al., (2020) [14] ont étudié l'élimination de CV dans une solution aqueuse par adsorption en utilisant les coquilles d'amande comme adsorbant. En conséquence au bout de 90 minutes, 83% de CV ont été éliminés dans un pH de 6 et une température de 20°C. La modélisation des données cinétiques a révélé que l'adsorption du CV sur les coquilles d'amande suit le modèle Freundlich pour toute concentration initiale en colorant.

1. Modélisation des isothermes d'adsorptions de Cristal violet par différents adsorbants

Généralement après l'optimisation des conditions d'adsorption tel le pH, la température. Les tracés des isothermes d'adsorption ont été réalisés à l'équilibre thermodynamique, c'est à dire lorsque les solutions résiduelles ont été filtrées et analysées après une durée supérieure au temps d'équilibre déterminé grâce aux cinétiques.

Les valeurs des paramètres des différentes isothermes, des coefficients de corrélation (R^2) correspondant à l'adsorption de Cristal violet sur différents adsorbants sont donnés dans le **tableau III.3**

III.3

Tableau III.3: Résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de CV par différents adsorbants.

Adsorbants	Modèle	Q_{\max}	T (K)	R^2	$k(*)$	Réf
Coque de cacao	Langmuir	43.50	308	0.996	0.0166	[6]
	Freundlich	-	308	0.982	3.4	
	Temkin	-	308	0.992	-	
	Du-R**	1	308	0.954	$3.4 \cdot 10^{-7}$	
Fruit de doum	Langmuir	35.26	298	0.954	0.18	[7]
	Freundlich	-	298	0.915	8.52	
	Du-R**	25.96	298	0.904	-	
Noyaux de palmier	Langmuir	24.45	298	0.954	0.023	[8]
	Freundlich	-	298	0.924	2.07	
Coquilles d'amande	Langmuir	12.2	293	0.987	0.146	[9]
	Freundlich	-	293	0.958	1.64	
Ecorce de pastèque	Langmuir	21.74	303	0.85	-0.186	[10]
		166.67	313	0.98	-0.058	
		38.46	323	0.97	0.464	
	Freundlich	-	303	0.90	4.82	
		-	313	0.98	10.49	
		-	323	0.98	11.99	
	Temkin	-	303	0.95	1.525	
		-	313	0.94	2.725	
		-	323	0.87	3.00	

Du-R** : Dubinin- Radushkevich,

$k(*)=k_L$ ($L \cdot mg^{-1}$) pour Langmuir, $k(*)=k_F$ ($L \cdot g^{-1}$) pour Freundlich, $k(*)=k_{DR}$ ($mol^2 \cdot J^2$) pour Dubinin-Radushkevich, A_T ($L \cdot mg^{-1}$) pour Temkin.

D'après ces résultats nous constatons que dans la gamme de température étudiée, l'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante est la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption de CV par les coques de cacao, fruit de doum ,noyaux de palmier et les coquilles d'amande. Ce résultat est justifié par la plus grande valeur de coefficient de corrélation ($R^2= 0.954-0.996$). Il s'agit par conséquent d'une adsorption en monocouche et homogène. Dans le cas de l'écorce de pastèque, à $T= 313$ K le modèle de Langmuir est le plus adapté ($R^2 = 0.98$) et à $T= 313$ K et 323 K le modèle de Freundlich et le plus adéquat qu'aux autres modèle avec une valeur du coefficient de corrélation égales à 0.98 .

2. Etude cinétique d'adsorption de cristal violet par différents adsorbants

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation (R^2). Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

Tableau III.4 : Cinétique d'adsorption de CV par différents adsorbants.

Adsorbants	Modèle cinétique	k (*)	R ²	Réf
Coque de cacao	Pseudo-1- ordre	3.68 x10 ⁻²	0.989	[6]
		3.91 x10 ⁻²	0.982	
		3.68 x10 ⁻²	0.976	
		3.45 x10 ⁻²	0.980	
	Pseudo-2- ordre	4.04 x10 ⁻³	0.995	
		1.9 x10 ⁻³	0.995	
		1.17 x10 ⁻³	0.995	
		0.71 x10 ⁻³	0.992	
	Diffusion intra-particule	0.93	0.963	
		1.9	0.968	
		2.81	0.972	
		3.92	0.975	
Fruit de doum	Pseudo-1- ordre	0.025	0.982	[7]
		0.022	0.944	
		0.034	0.991	
		0.017	0.975	
	Pseudo-2- ordre	0.023	0.972	
		0.055	0.999	
		0.023	0.998	
		0.016	0.998	
	Diffusion intra-particule	0.011	0.995	
		0.012	0.998	
		0.234	0.975	
		0.594	0.915	
		0.801	0.945	
		0.817	0.981	
		0.929	0.985	
Noyaux de palmier	Pseudo-1- ordre	0.0435	0.817	[8]
	Pseudo-2- ordre	0.19	0.884	
Coquilles d'amande	Pseudo-1- ordre	0.044	0.956	[9]
		0.034	0.904	
	Pseudo-2- ordre	0.047	0.999	
		0.339	0.999	
Ecorce de pastèque	Pseudo-1- ordre	0.014	0.86	[10]
		0.023	0.84	
		0.016	0.83	
	Pseudo-2- ordre	0.026	0.99	
		0.036	0.99	
		0.015	0.99	
	Diffusion intra-particule	0.189	0.83	
		0.160	0.72	
		0.457	0.76	

k(*)=k (min⁻¹) pour Pseudo-1-order, k(*)= k (g mg⁻¹ min⁻¹) dans le cas Pseudo-2-order,
k(*)=k (mg.g⁻¹.min^{-1/2}) dans le cas Diffusion-intraparticule.

A partir des résultats du tableau III.4 nous remarquons que dans le cas de tous les adsorbants étudiés (Fruit de doum, Noyaux de palmier, les Coques de cacao, Coquilles d'amande et Ecorce de pastèque), les valeurs des coefficients de corrélation (R^2) du modèle de pseudo-second-ordre sont supérieures à celles de modèle de pseudo-premier-ordre. Donc ce modèle est le plus crédible pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption de CV.

3. Etude thermodynamique d'adsorption de CV sur différents adsorbants

Les résultats des paramètres thermodynamiques calculés pour différents adsorbants sont regroupés dans le (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Paramètres thermodynamique d'adsorption de CV par différents adsorbants.

Adsorbants	T(K)	ΔH (KJ.mol ⁻¹)	ΔS (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	ΔG (KJ.mol ⁻¹)	Réf
Coque de cacao	-	-	-	-	[6]
Fruit de doum	298	-52.239	-164.65	-2.89	[7]
	303			-2.64	
	308			-1.72	
	313			-0.558	
	318			-0.196	
Les noyaux de palmier	288	60.5	214.00	-1.20	[8]
	298			-2.71	
	308			-5.50	
Coquilles d'amande	298	3.593	13.230	-349.54	[9]
	303			-415.69	
	313			-547.99	
	323			-680.29	
Ecorce de pastèque	303	2.932	14.81	-12.458	[10]
	313			-14.245	
	323			-14.841	

D'après les valeurs on observe que pour les (Fruit de doum, Les noyaux de palmier, Coquilles d'amande, Ecorce de pastèque) l'énergie libre (ΔG) est négative. Ceci indique que l'adsorption de CV est spontanée.

Dans le cas où ΔH est positive ($\Delta H > 0$) (Les noyaux de palmier, Coquilles d'amande, Ecorce de pastèque) implique que le processus de l'adsorption est endothermique et les valeurs positives ($\Delta S > 0$) indique un caractère aléatoire (désordre) à l'interface solide-liquide. L'adsorption sur le fruit de doum est exothermique ($\Delta H < 0$) et la distribution de CV est plus ordonnée ($\Delta S < 0$).

Références bibliographique

- [1] **Marcel, L.**, fiche technique Violet de Gentiane, (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B).1-2.
- [2] **Alexander M. Maley, Jack L. Arbiser.**, (2013) *Experimental Dermatology*.22. 775-780.
- [3] **Adak, A., Bandyopadhyay., Pal, A.**, (2005). Removal of crystal violet dye from waste water by surfactant-modified alumina. *Sep. Purif. Technol.* 44.139-144.
- [4] **Ahmad, R.**, (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *J. Hazard. Mater.* 171,767-773.
- [5] **Oladipo, A.A. Gazi, M.**, (2014). Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads. *Water Res.* 48, 43-52.
- [6] **Ferreira, B.C.S.; Teodoro, F.S.; Mageste, A.B.; Gil, L.F.; de Freitas, R.P.; Gurgel, L.V.A.**. (2015). Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Ind. Crops Prod.* 65, 521–534.
- [7] **Ghosh, S.K.; Hajra, A.K.; Bandyopadhyay, A.** (2017). Air agitated tapered bubble column adsorber for hazardous dye (Crystal violet) removal onto activated (ZnCl₂) carbon prepared from bamboo leaves. *J. Mol. Liq.* 240, 313–321.
- [8] **Saeed, A.; Sharif, M.; Iqbal, M.** (2010). Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: Kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *J. Hazard. Mater.* 179, 564–572
- [9] **Khan, M.M.R.; Rahman, M.W.; Ong, H.R.; Ismail, A.B.; Cheng, C.K.** (2016). Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalin. Water Treat.* 57, 14728–14738.
- [10] **Lafi, R.; ben Fradj, A.; Hafiane, A.; Hameed, B.** (2014). Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.* 31, 2198–2206.
- [11] **Theivarasu Chinnigounder ; Mylsamy Shanker and Sivakumar Nageswaran** .(2011). Adsorptive Removal of Crystal Violet Dye Using Agricultural Waste Cocoa (theobroma cacao) Shell.
- [12] **Ahmed A.K ; Reham A.M ; Mahmoud M.A.H ; Engy.H.G.** (2020). Surface and Intraparticle Diffusion of Crystal Violet Dye on Egyptian Doum Fruit from Aqueous Solutions.
- [13] **PhyoPhyo Kyi ; Jude Ofei Quansah ; Chang-Gu Lee ; Joon-Kwan Moon ; and Seong-Jik Park.** 2020. The Removal of Crystal Violet from Textile Wastewater Using Palm Kernel Shell-Derived Biochar.

[14] Ilyasse L ; Fatima B ; MbarkaOu ; Abdelouahed A ; Maria J ; Abderahim K ; Salma Ch ; Chaimaa H ; Faissal A.(2020). Adsorption of Crystal Violet onto an Agricultural Waste Residue: Kinetics, Isotherm, Thermodynamics, and Mechanism of Adsorption.

***CONCLUSION
GENERALE***

Conclusion générale

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Les colorants ont la réputation d'être des substances toxiques et non persistantes dans l'environnement, ils nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader et la mise au point de les procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants.

L'élimination de la pollution par le traitement conventionnel n'est pas suffisante, Notamment pour les eaux contaminées par des composés organiques.

Les procédés utilisant l'adsorption ont constitué alors souvent une technique de choix, complémentaire à la filière de base, très efficace et simple dans son utilisation. Par le traitement d'adsorption, les molécules organiques dissoutes sont éliminées d'une eau sans être modifiées.

Dans ce travail, nous avons souligné la pollution des milieux aqueux par les colorants avec leurs dangers sur le système écologique et par conséquent, sur l'être humain. Ensuite nous avons cité plusieurs procédés avancés de traitement des eaux usées.

Enfin une étude sur le cristal violet comme polluant modèle a été effectué. Après avoir décrit ce polluant, nous avons présenté une revue bibliographique, de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiées entre 2010 et 2020 concernant l'étude de l'élimination du cristal violet par adsorption. Les matériaux bruts qu'ils ont utilisés comme adsorbants, sont issus des résidus de l'agriculture. Les résultats ont démontré que l'adsorption du cristal violet dépend essentiellement de la nature de l'adsorbat. Une corrélation satisfaisante a été trouvée par certain modèle selon la nature de l'adsorbat. Par ailleurs, ils ont trouvé que la cinétique suit globalement la loi de pseudo deuxième ordre.

Résumé

La présence des polluants et notamment des colorants: Cristal violet (CV), dans les réseaux hydrauliques, nécessite de mieux appréhender leurs origines, leurs devenir et leur impact sur les écosystèmes aquatiques. A cet effet plusieurs méthodes de traitement ont été proposées dans la littérature, parmi ces dernières, l'adsorption est considérée comme une méthode efficace en présence de nombreux avantages.

La présente étude s'appuie sur les résultats des recherches antérieures qui permettent de montrer l'utilisation des résidus de l'agriculture dans le traitement des eaux usées et notamment pour l'élimination de CV de l'environnement aquatique par procédé adsorption.

Des expériences d'adsorption de CV sur plusieurs adsorbats ont été réalisées pour déterminer le rendement d'élimination de ce colorant, en fonction des conditions opératoires. L'étude de la cinétique et de l'équilibre de ce procédé a été entreprise afin de mieux caractériser la vitesse de ce processus. Les résultats ont montré que l'isotherme de Langmuir apparaît la plus satisfaisante est la mieux adaptée pour la modélisation de l'adsorption de CV par les coques de cacao, fruit de doum, noyaux de palmier et les coquilles d'amande dont les valeurs de coefficients de corrélation (R^2) varie de 0.954 à 0.996. L'étude thermodynamique a révélée que l'adsorption de CV est spontanée.

Mots-Clés : Adsorption, Cristal Violet, Environnement, Résidus.

Summary

The presence of pollutants and in particular dyes: Crystal violet (CV), in hydraulic networks, requires a better understanding of their origins, their future and their impact on aquatic ecosystems. For this purpose several treatment methods have been proposed in the literature, among these last, adsorption is considered an effective method has many advantages.

The present study is based on results previous research which allow to show the use of agricultural residues in the treatment of wastewater and in particular for the removal of CV from the aquatic environment by adsorption process.

Adsorption experiments of CV on several adsorbates were carried out to determine the yield elimination of this dye, in function operating conditions. The study of kinetics and the balance of this process was undertaken in order better characterize the speed of this process. The results showed that Langmuir appears to be the most satisfactory and best suited for modeling CV adsorption by cocoa hulls, doum fruit, palm kernels and almond shells whose values of correlation coefficients (R^2) ranges from 0.954 to 0.996. The thermodynamic study revealed that adsorption of CV is spontaneous.

Key words : Adsorption, Violet Crystal, Environment, residu

ملخص

وجود الملوثات وخاصة الأصباغ البنفسج البلوري في الشبكات المائية تحتاج إلى التمعن في مصادرها الأصلية ومستقبلها وتأثيرها النظم على الحيوية المائية ومنه فالكثير من الطرق المعالجة اقترحت في السياق ومن بينها خاصية الامصاص التي تعتبر طريقة فعالة ذات امتيازات كثيرة .

الدراسة التي بين أيدينا تستند على نتائج أبحاث سابقة والتي تسمح باستعمال البقايا الفلاحية في معالجة المياه المستعملة وخاصة من أجل التخلص من البنفسج البلوري في البيئة المائية بواسطة عملية الامصاص.

تم القيام بتجارب على خاصية ادمصاص البنفسج البلوري على العديد من المواد الماصة لتحديد معدل التخلص من هذه الصبغة بالتناسب مع الظروف العملية, حيث أجريت دراسة عن الخواص الحركية والتوازن من أجل خصائص هذه العملية, النتائج أظهرت أن نموذج لونجموير هو المرضي والأكثر توافقاً لنمذجة ادمصاص البنفسج البلوري بواسطة قشور الكاكو, قشور اللوز, فاكهة دوم

وقشور النخيل التي لها معاملات التوافق (معامل الترابط) (R^2) يختلف من 0.954 إلى 0.996

الدراسة الديناميكية الحرارية أظهرت أن خاصية ادمصاص البنفسج البلوري هي ظاهرة عفوية أي من تلقاء نفسها.

الكلمات الدالة: الامصاص , الكريستال البنفسجي , البيئة , البقايا.