



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

CENTRE UNIVERSITAIRE EL-WANCHARISSI DE TISSEMSILT

INSTITUT DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE



Visa du chef de département des
Sciences et Technologies

Signature:.....

Date:.....

ADSORPTION DES COLORANTS « ORANGE DE METHYLE » PAR CHARBON ACTIF

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique
En «*Génie de raffinage* »

Encadreur: CHEMRAK Mohammed Amin

Signature:

Date:

Réalisé par :

OULD MOHAMED Siham

BACHA Aida

Signature:

Date:

Membres du jury

M. CHOUGUI ABDELKADER	MCA	Université De Tiaret	Président
M. LOUCIF Mohamed	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt	Examineur
Mm. BERDAA HANANE	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt	Examineur
M. CHEMRAK Mohammed Amin	MAA	Centre Universitaire De Tissemsilt	Encadreur

Année universitaire -2017/2018

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة إمكانية إزالة الصبغة الملونة "برتقال الميثيل" الملوثة لمياه عن طريق الادمصاص بواسطة الكربون المنشط ودراسة تأثيرات العوامل الفيزيوكيميائية على عملية الادمصاص. في البداية قمنا بدراسة خصائص الفحم المنشط بتحديد عدد اليود ، ومؤشر الميثيلين الأزرق ، وامتصاص النيتروجين عند درجة حرارة (77كلفين) ، والتحليل الحراري (ATG) ، والتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء. تحويل فورييه (FTIR). ثم أجريت دراسة تجريبية لتقنية الادمصاص و ذلك بدراسة بعض العوامل: وقت التماس، كمية الكربون المنشط، تركيز الملون، الأس الهيدروجيني، وأيضا درجة الحرارة، و هذا من أجل تحسين قدرة ازالة برتقال الميثيل من طرف الفحم المنشط. أظهرت مراقبة حركية الادمصاص أن أفضل النتائج تم الحصول عليها بعد 4 ساعات من تحريك محلول حجمه 25 ملل من برتقال الميثيل مع 0.4 جرام من الكربون المنشط. التركيز الأولي للصبغة، درجة الحموضة ودرجة الحرارة تؤثر بشكل كبير على نسبة الازالة.

بالنسبة لهذا الملون نمذجة الادمصاص تتوافق مع نموذج انجمير ولم يتوافق مع نموذج فروندليتش.

الكلمات المفتاحية: ملون، الادمصاص، الفحم المنشط، برتقال الميثيل.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier la possibilité de l'élimination du colorant « orange de méthyle » trouvé dans l'eau par adsorption sur charbon actif et les effets des paramètres physico-chimiques sur ce procédé. Nous avons d'abord caractérisé du charbon actif en déterminant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène, l'adsorption d'azote à (77K), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infrarouge de transformée de Fourier (FTIR).

Ensuite, une étude expérimentale concernant la technique d'adsorption de l'orange de méthyle, par le charbon actif a été établie pour mettre en évidence l'importance de certains paramètres expérimentaux notamment le temps de contact, la dose du charbon actif, la concentration du colorant, le pH de solution et la température. Le suivi de la cinétique d'adsorption a montré que les meilleurs résultats ont été obtenus après 04 heures d'agitation d'une solution de 25ml de l'orange de méthyle avec 0,4g de charbon actif. La concentration initiale du colorant, le pH du milieu et la température influent considérablement sur le taux d'élimination.

Pour ce colorant la modélisation d'isothermes d'adsorption obtenue, concorde avec le modèle de Langmuir et pas avec le modèle de Freundlich.

Les mots clés : Colorant, Adsorption, Charbon actif, orange de méthyle.

Summary

The objective of this work is to study the possibility of the elimination of the "orange of methyl" dye found in the water by adsorption on activated charcoal and the effects of physicochemical parameters on this process. We first characterized activated carbon by determining the iodine number, methylene blue index, nitrogen adsorption at (77K), thermogravimetric analysis (ATG) and transform infrared spectroscopy. Fourier (FTIR).

Then, an experimental study concerning the adsorption technique of methyl orange, activated carbon was established to highlight the importance of certain experimental parameters including contact time, the dose of activated carbon, the concentrated dye, solution pH and temperature. The monitoring of the adsorption kinetics showed that the best results were obtained after 4 hours of stirring a solution of 25 ml of methyl orange with 0.4 g of activated carbon. The initial concentration of the dye, the pH of the medium and the temperature greatly affect the rate of elimination.

For this dye the modeling of adsorption isotherms obtained, is consistent with the Langmuir model and not with the Freundlich model.

Key words: Dye, Adsorption, Activeted carbon, Orange of methyl.

Remerciement

En premier lieu, nous tenons à remercier notre Allah, pour l'aide ; le courage et la patience qu'il nous donne pour accomplir ce travail. Nous tenons à présenter nos sincères remerciements qui vont du cœur à son excellence notre encadreur :

Mr .CHEMRAK Mohammed Amin pour son aide précieuse durant notre formation, ses conseils constructifs lors de l'élaboration de ce projet de fin d'études. Avec nos grands respects bien affectueusement. A l'ensemble de nos enseignants de département de du Sciences et Techniques. Enfin nos remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger notre travail.

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père

A ma chère mère

A mon frère

A mes soeurs

A toute ma famille Ould Mohamed

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promotion

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Ould Mohamed Siham

Dédicace

Je dédie ce mémoire

A mon cher père

A ma chère mère

A mes frères

A mes sœurs

A toute ma famille Bacha

A tous mes enseignants

A tous mes amis

A tous les étudiants de ma promotion

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Bacha Aida.

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX	X
LISTE DES FIGURES	XI
LISTE DES ABREVIATION.....	XIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1

Chapitre I : Les colorants

I.1.Introduction	4
I.2. Impact environnemental des colorants textiles	4
I.2.1.Dangers à court terme	4
I.2.2.Les dangers à long terme	5
I.3.Généralité sur les colorants	6
I.4.Origine de colorants	7
I.4.1.Les colorants naturels	8
I.4.2.Colorants synthétiques.....	8
I.5.Classification des colorants.....	8
I.5.1.Classification chimiques	9
I.5.1.1.Les colorants azoïques	9
I.5.1.2.Les colorants anthraquinoniques	9
I.5.1.3.Colorants indigoïdes	10
I.5.1.4.Les colorants xanthènes.....	10
I.5.1.5.Les phtalocyanines	10
I.5.1.6.Les colorants nitrés et nitrosés.....	11
I.5.2.Classification tinctoriale	13
I.5.2.1.Les colorants acides ou anioniques.....	13
I.5.2.2.Les colorants basiques ou cationiques.....	13
I.5.2.3.Les colorants de cuve	14
I.5.2.4.Les colorants directs ou substantifs	14
I.5.2.5.Les colorants réactifs	15
I.5.2.6.Les colorants à mordant.....	15
I.5.2.6.1.Colorants à complexe métallifère type 1	16

I.5.2.6.2. Colorants à complexe métallifère type 2	16
I.5.2.7. Les colorants dispersés	16
I.6. Utilisation des colorants	18
I.7. Inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement.....	18
I.8. Procédés d'élimination des colorants.....	19
I.8.1. Traitement biologique	19
I.8.1.1. Traitement aérobie	19
I.8.1.2. Traitement anaérobie	20
I.8.2. Traitement physiques.....	20
I.8.2.1. Adsorption	20
I.8.2.2. Filtration membranaire	20
I.8.2.3. Coagulation/floculation	21
I.8.3. Traitement chimique	22
I.8.3.1. Traitement par oxydation.....	22

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction	25
II.2. Définition.....	25
II.3. Les types d'adsorption.....	25
II.3.1. La physisorption (adsorption physique)	26
II.3.2. La chimisorption.....	26
II.4. Mécanisme de l'adsorption.....	27
II.5. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	28
II.5.1. La nature et la structure de l'adsorbant	28
II.5.2. La surface spécifique.....	28
II.5.3. La structure de l'adsorbant	29
II.5.4. La polarité.....	29
II.5.5. La Nature de l'adsorbat.....	29
II.5.6. La température	29
II.5.7. La pression	29
II.5.8. La concentration résiduelle de l'adsorbant au début de l'adsorption	29
II.6. Chaleurs d'adsorption.....	29
II.7. Cinétique d'adsorption.....	30
II.7.1. Équilibre d'adsorption	30
II.7.2. Classification des isothermes d'adsorption	31
II.8. Les modèles d'adsorption	32

II.8.1.Modèle de Langmuir	32
II.8.2.Modèle de Freundlich	34
II.8.3.Modèle de Brunauer, Emmett, Teller(BET)	35
II.9.Domaines d'application de l'adsorption	36
II.10.Les adsorbants utilisés dans l'adsorption.....	36
II.11.Caractéristiques des adsorbants	37
II.12.Critères du choix d'un adsorbant	38

Chapitre III : Les charbons activés

III.1.Introduction	40
III.2.Le charbon actif	40
III.2.1.Généralité	40
III.2.2.Origine	40
III.2.3.Fabrication	41
III.2.3.1.La carbonisation (ou pyrolyse).....	41
III.2.3.2.L'activation	41
III.3.La structure du charbon actif.....	42
III.4.La texture du charbon actif.....	43
III.5.Différents formes du charbon actif	44
III.5.1.Le charbon actif extrudé.....	44
III.5.2. Le charbon actif en poudre	44
III.5.2.1.Avantage	45
III.5.2.2.Inconvénient	45
III.5.3.Le charbon actif granulé.....	45
III.5.3.1.Avantage	46
III.5.3.2.Inconvénient	46
III.6.Propriétés du charbon actif	46
III.6.1.Propriétés physico-chimiques du charbon actif	46
III.6.2.Propriétés superficielles du charbon actif	47
III.7.Utilisations des charbons actifs	47

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1.Introduction	50
IV.2.Matériels et méthode	50
IV.2.1.Adsorbats (orange de méthyle)	50
IV.2.1.1.Caractéristiques et propriétés de l'orange de méthyle	51
IV.2.2. Caractérisation des adsorbants	51
IV.2.2.1.Détermination de la surface spécifique	51
IV.2.2.2.Indice d'iode.....	52
IV.2.2.3.Indice de bleu de méthylène	52
IV.2.2.4.Type de charbon actif utilisé.....	52
IV.2.2.5.Analyse par infrarouge (IRTF)	54
IV.2.2.6. Analyse thermogravimétrique.....	56
IV.3. Préparation de solution de colorant OM	57
IV.4.Appareillage analytique	57
IV.5.Étalonnage des solutions	57
IV.6.Protocole expérimental.....	60
IV.6.1.Détermination des temps d'équilibre d'adsorption	60
IV.6.2.Études de la dose de l'adsorbant	62
IV.6.3.Étude de l'influence du pH sur l'adsorption	64
IV.6.4.Étude de l'effet de la température	66
IV.6.5.Isothermes d'adsorption de l'orange de méthyle	67
IV.6.5.1.Effet de concentration initiale de l'OM	68
IV.6.5.2.Modèle de Langmuir	69
IV.6.5.3.Modèle de Freundlich	70
Conclusion générale	72
Référence bibliographiques	74

Liste des tableaux

Tableau. I.1 : les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.....	5
Tableau. I.2 : Classification chimique des colorants	10
Tableau. I.3 : Classification tinctoriale des colorants et leur utilisation	15
Tableau. I.4 : Représente les technologies de traitement pour les colorants synthétiques.....	21
Tableau. II.1 : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	25
Tableau. II.2 : Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....	36
Tableau. III.1 : Principales caractéristiques du charbon activé	45
Tableau IV.1 : Propriétés physique et chimique de l'orange de méthyle	49
Tableau. IV.2 : Propriétés physiques et caractéristiques d'adsorption chimique de CAG.....	51
Tableau .IV.3 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à pH=2	56
Tableau .IV.4 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à pH=4	57
Tableau .IV.5 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à pH=7,8	58
Tableau IV.6 : Influence de temps sur l'adsorption de l'OM.....	59
Tableau IV.7 : Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différents masse de charbon. 61	
Tableau IV.8 : Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différents valeurs de pH... 63	
Tableau .IV.9 : Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différents valeurs de température..... 64	
Tableau IV.10 : Quantité adsorbée de l'orange de méthyle..... 66	
Tableau IV.11 : Équation et paramètres de Langmuir pour l'adsorption de l'OM par charbon actif. 69	

Liste des figures

Figure. I.1 : Structure des colorants azoïque.....	7
Figure. I.2 : Structure des colorants anthraquinoniques.....	7
Figure. I.3 : Structure des colorants indigoïdes.....	8
Figure. I.4 : Structure des colorants xanthènes	8
Figure. I.5 : Structure des colorants phtalocyanines	9
Figure. I.6 : Structure des colorants nitrés et nitrosés	9
Figure. I.7 : Structure des colorants acides ou anioniques	11
Figure. I.8 : Structure des colorants basiques ou cationiques	12
Figure. I.9 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble.....	12
Figure. I.10 : colorant CI direct Bleue 1	13
Figure. I.11 : Formule chimique de Bleu de méthylène et Méthyle Orange.....	13
Figure. I.12 : Colorant C.I.mordant bleue 9.....	14
Figure. I.13 : Classification des procédés membranaires.....	19
Figure. I.14 : Classification des procédés traitements.....	20
Figure. II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	25
Figure. II.2 : Différents étapes de transfert d'un adsorbat lors de son adsorption sur un adsorbant poreux.....	26
Figure. II.3 : Typologie des isothermes	30
Figure. II.4 : Modèle d'adsorption de Langmuir	32
Figure. III.1 : Schéma synoptique des différentes voies d'activation (de la coque de coco au charbon actif)	40
Figure. III.2 : Structure cristalline: (A) charbon actif, (B) graphite	41
Figure. III.3 : Charbon actif extrudé.....	42
Figure. III.4 : Charbon actif en poudre	42
Figure. III.5 : Charbon actif granulé.....	43
Figure. IV. 1 : Structure chimique de l'orange de méthyle.....	48
Figure. IV. 2 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le charbon actif étudié	51
Figure. IV.3 : Distribution de taille microporeuse à partir de DFT pour le charbon actif étudié.....	52
Figure. IV.4 : Spectre IRTF pour les échantillons de charbon actif granulé (CAG).....	53
Figure. IV.5 : Analyse thermogravimétrique (TGA) (perte de poids par rapport à la température) pour les échantillons de charbon (CAG).....	54
Figure. IV.6 : Spectrophotomètre UV-Visible	55
Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage de l'OM pour PH=2 (λ max=507nm).....	56
Figure IV.8 : Courbe d'étalonnage de l'OM pour PH=4 (λ max=507nm).....	57
Figure. IV.9 : courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle λ max=465nm.....	58

Figure. IV.10 : Taux d'élimination à l'équilibre en fonction du temps de contact pour l'adsorption de l'orange de méthyle par CA ($C_0=500\text{mg/l}$).....	60
Figure. IV.11 : Résultats de l'adsorption pour différents masse de CA.....	61
Figure. IV.12 : Effet de la masse du charbon actif sur la concentration à l'équilibre de l'orange de méthylène	62
Figure. IV.13 : Résultat de l'adsorption pour différents valeurs de pH.....	63
Figure. IV.14 : Influence du pH sur l'adsorption du l'orange de méthyle.....	63
Figure. IV.15 : Résultat de l'adsorption pour différents valeurs de température	64
Figure. IV.16 : Effet de la température sur l'adsorption de l'orange de méthyle	65
Figure. IV.17 : Isotherme d'adsorption de l'OM	67
Figure. IV.18 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'OM par charbon actif	68
Figure. IV.19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'OM par charbon actif.....	69

Abréviation et Nomenclature

SPD : Sous produits de chloration.

THM : Trihalométhane.

CI : Couleur index.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DBO : Demande biochimique en oxygène.

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant

C₀ : Concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide.

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

V : Volume de la solution.

m : Masse de l'adsorbant.

BET: Brunauer, Emmet, Teller.

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique.

K_L : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

R_L : Facteur de séparation (adimensionnel).

Q : Capacité adsorbée au temps t.

Q_m : Capacité de rétention monomoléculaire.

C : Concentration au temps.

K_B: Constante de B.E.T.

IR : Infrarouge.

MeO : Méthyle orange.

CAG : Charbon actif granulé.

IRTF : Infrarouge de Transformation de Fourier.

ATG : Analyse thermogravimétrique

UV : Spectrophotomètre UV-Visible.

A : Absorbance.

R% : Taux d'élimination.

S_{ext} : Surface extérieure.

S_{micro} : Surface microporeux.

S_{tot} : Surface totale.

S_{BET} : Surface de BET.

λ_{max} : Longueur d'onde maximale.

Introduction générale

Le secteur industriel est le premier responsable sur la pollution de l'environnement (l'eau l'air et le sol) par des diverses catégories des polluants résultent de ces industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, du textile et de la papeterie.

Parmi les nombreux effluents industriels, les effluents colorés sont considérés comme une menace de la dégradation de l'écosystème. Ces effluents issus des usines de fabrication des colorants et des industries qui les consomment comme l'industrie textile, du papier, matières plastiques, et dans les industries alimentaires et cosmétiques.

Les colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ils sont difficilement dégradables par les microorganismes, toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, pour l'homme et les animaux.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels on peut citer les procédés physicochimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparation solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Le procédé d'adsorption sur charbon actif est l'un des procédés utilisés pour le traitement et la décoloration des eaux. [1, 2, 3, 4]

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élimination des colorants par adsorption sur charbon actif. Donc ce mémoire sera organisé de la manière suivante :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les colorants textiles et leur impact sur l'environnement. L'origine, les principales classifications des colorants ainsi que les principaux procédés d'élimination de colorants textiles.

Le deuxième chapitre consiste les principes de base concernant l'adsorption, et les types d'adsorption, le mécanisme, les principaux facteurs influençant l'adsorption, la cinétique et modèles d'adsorption ainsi ses principales applications, les adsorbants utilisés et leurs caractéristiques.

Le troisième chapitre contient des informations sur le charbon actif, leur origine, les étapes de fabrication, la structure de charbon actif et ses différentes formes ainsi leur utilisation.

Le dernier chapitre représente la partie expérimentale qui est étudié l'influence des différents paramètres sur l'adsorption de l'orange de méthyle telle que : le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH, la température et validation les différents modèles des isotherme.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale.

Chapitre I

Les colorants

I. Les colorants

I.1. Introduction

Le secteur industriel est le premier responsable sur la pollution de l'environnement (l'eau l'air et le sol) par des diverses catégories des polluants résultent de ces industries chimiques, pétrochimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, du textile et de la papeterie.[1, 3, 5]

Comme par exemple l'industrie textile demande des grandes quantités d'eau et utilise des colorants pour colorer leurs produits, améliorer la teinture et aussi dans l'impression sur les fibres et les tissus de tous genres, ces colorants contiennent des groupements fonctionnels peuvent être naturels ou synthétiques et il est responsable sur la pollution de l'environnement et particulièrement de la coloration des eaux. Ils sont des composés difficilement dégradables par les microorganismes, toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, pour l'homme et les animaux, donc il faut trouver d'autre procédé de traitement de ces eaux colorées avant les rejeter dans l'environnement. [1- 6]

I.2. Impact environnemental des colorants textiles

L'industrie textile est l'une des industries responsables aux problèmes environnementaux par ses rejets lourdement chargés en colorants notamment, les eaux résiduaires rejetées se trouvent fortement concentrées en colorants. Donc les colorants ont des dangers à court terme c'est-à-dire évidents ou à long terme. [6- 8]

I.2.1. Dangers à court terme

- a. **Eutrophisation** : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des ions minéraux tels que les nitrates et les phosphates lorsqu'ils se trouvent avec des quantités importantes 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 de cours d'eau et des eaux stagnantes. [6, 8, 9]
- b. **Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne

peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. 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. [6, 8, 9]

- c. Couleur-turbidité, odeur :** l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et coloration anormales. ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/l. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorantes ont la capacité d'interférer avec la transmissions de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. [6, 8, 9]
- d. La persistance :** les colorants organiques synthétiques sont des composés difficilement biodégradables. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :
- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturer
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques
 - Les substituant halogènes augmente plus la persistance dans les colorants que
 - Les groupements alkyles, la persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant. [6, 8, 9]

I.2.2. Les dangers à long terme

- a. Bioaccumulation :** 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, compris l'homme, se trouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que la concentration initiale dans l'eau. [6, 8, 9]
- b. Cancer :** si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous -produit d'oxydation : Amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés. [6, 8, 9]
- c. Sous-produits de chloration (SPD) :** le chlore utilisé pour éliminer microorganisme pathogène réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de $\mu\text{g/l}$. les SPD sont responsables de développement du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. [6, 8,9]

I.3. Généralité sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit chimique coloré capable de teindre une substance d'une manière durable. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas: teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. Ces colorants possèdent des groupements chromophores qui lui confèrent la couleur, des groupements auxochromes qui permettent sa fixation, et des structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir, cires, matières plastiques, caoutchoucs et dans les industries alimentaires et cosmétiques. [3, 10-12]


- **Les groupements Chromophores** : ce sont des groupements chimiques insaturés covalents ayant des électrons mobiles (électrons π et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'onde, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Ces groupements donnent une caractérisation à la matière colorante dont elle a une 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. Plus ce groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. [10, 13]
- **Les groupements auxochromes** : ce sont en général des groupements chimiques saturés, donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Les colorants possèdent souvent des auxochromes tels que: OH, NH₂ et les halogènes, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, contribuent à augmenter l'intensité ou changer la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre. Ces groupements peuvent être :
 - **Forts** : c'est le cas des groupes « amino » (-NH₂) et « hydroxyde » (-OH) qui développent fortement les couleurs.
 - **Faibles** : C'est le cas des groupes « sulfoniques » (-SO₃H) et « carboxyliques » (-COOH) qui n'intervient pas dans la coloration du composé mais le solubilise [10, 13, 14].

Les matières colorantes se divisent en deux grands groupes définis par la norme DIN 55944 :

- **Colorant** : une substance colorante soluble dans le milieu d'application, dans l'eau et peut se fixer à une matière.
- **Pigment** : substance naturelle colorée produite par les organismes vivants, en particulier végétal. Il est une matière insoluble dans l'eau et la plupart des milieux en suspension, sont mis en suspension dans un liant organique comme de l'huile ou de la gomme. Les pigments destinaient à la coloration superficielle au support sur lequel en l'applique. [15, 16]

Le tableau suivant représente les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensités croissantes.

Tableau. I.1 : les principaux groupements chromophores et auxochromes classés par intensités croissantes. [7]

Groupes chromophores		Groupes auxochromes	
-N=N-	Azo	-NR₂	Amine tertiaire
-CH= -CR=	Méthine	-NHR	Amine secondaire
-CH=NH	Azométhine	-NH₂	Amine primaire
-CH=N-	Azométhine N substitué	-OH	hydroxyle
-N=O	Nitroso	-OCH₃	Méthoxyl
>C=O	Carbonyle	-I	Iodo
>C=S	Thiocarbonyle	-Br	Bromo
-NO₂	Nitro	-Cl	Chloro
	Azoxy		

I.4.Origine de colorants

Les colorants sont des composés qui peuvent être soit inorganique (les atomes de carbone ne sont pas majoritaires dans la composition chimique de la molécule), soit organiques (abondance de carbone dans la formule chimique). Les colorants suivant leur synthèse peuvent être classés en deux catégories :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques. [2, 3, 5, 8,17]

I.4.1. Les colorants naturels

Les matières colorantes d'origine naturelle extraites soit des végétaux (bois, racines, graines, fleurs et fruits), des micro-organismes ou d'animaux, on les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : Garance, cochenille, indigo, pourpre, et aussi on trouve des colorants d'origine minérale (oxyde de fer, bleu de Prusse, graphite). Ces colorants peuvent être utilisés dans l'industrie textile, du cuir et du papier mais à cause de leurs coûts élevés ils sont destinés aux produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementations plus strictes. [3, 8,18]

I.4.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont fabriqués principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène). Ils sont classés selon leur structure chimique et en particulier sur la nature des groupes actifs qu'ils comportent (bleu de méthylène, bleu de patenté, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.) et leur procédé d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...). Ces colorants sont plus utilisables grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels mais ils doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. [3, 6, 8, 11, 14,18]

I.5. Classification des colorants

Les colorants sont classés selon leur structure chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques, méthiniques, indigides, etc.), leur domaine d'utilisation aux différents substrats (textiles, papier, cuir, etc.) ainsi que leurs marques commerciales. Ils sont répertoriés dans la Colour Index « CI » sous un nom de code composé de chiffres et de lettres, indiquant leur classe chimique, leur nuance et un numéro d'identification.[5, 15, 17,19]

I.5.1. Classification chimiques

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

I.5.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence de la molécule d'un groupement « azoïques » (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. On nomme « azoïque » les composés caractérisés par les groupes fonctionnels Azo (-N=N-) Unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Suivant le nombre de chromophores azo rencontrés dans la molécule on distingue les monoazoïques, diazoïques et les polyazoïques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [11, 15, 20,21]

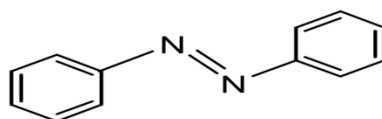


Figure I.1: Structure des colorants azoïque. [22]

I.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Sont des colorants de molécule de base l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène. Ces colorants sont classés le deuxième après les colorants azoïques, ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles. Ils sont communément utilisés pour les couleurs : Violet, bleu et gisent. Ces couleurs sont utilisées pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. [2, 6, 9, 10, 21]

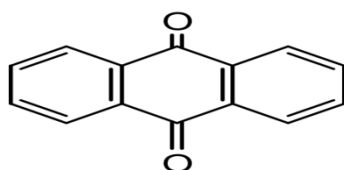


Figure I.2: Structure des colorants anthraquinoniques. [22]

I.5.1.3. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange aux turquoises. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine. [7, 8, 23]

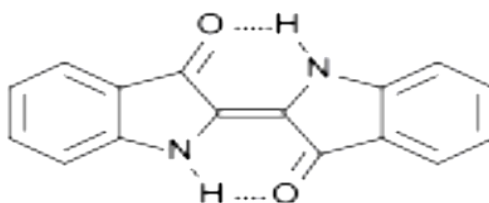


Figure I.3: Structure des colorants indigoïdes. [8]

I.5.1.4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénés. Leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines ou des flux de rejets, etc. Ces colorants Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression. [2, 8, 20]

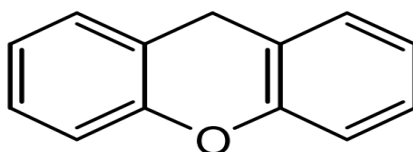


Figure I.4: Structure des colorants xanthènes. [22]

I.5.1.5. Les phtalocyanines

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont retrouvés dans les couleurs bleues turquoises et vert vif. Le colorant le plus utilisé et le plus stable est la phtalocyanine de cuivre. [7, 10, 20, 21]

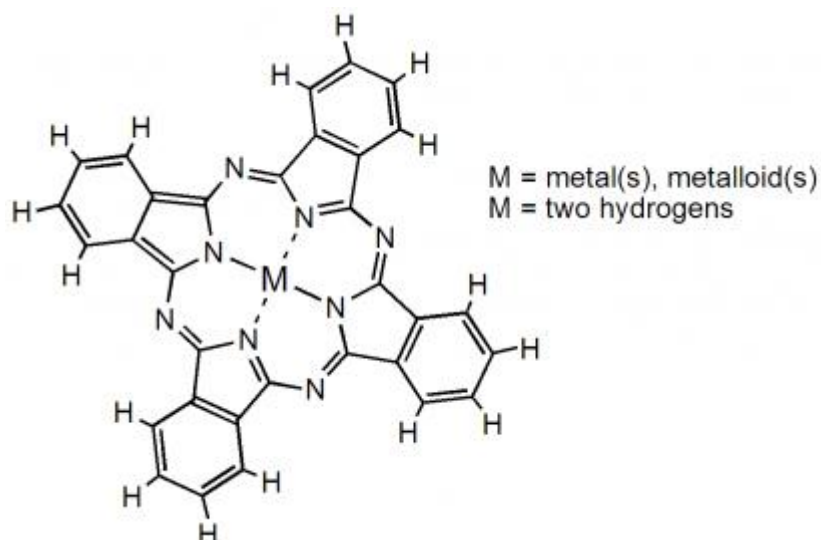


Figure I.5: Structure des colorants phtalocyanines. [7]

I.5.1.6. Les 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 caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). Les colorants nitrosés doivent leur nom à la présence dans leurs molécules d'un ou plusieurs groupes nitroso ($-\text{NO}$), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs nitro ($-\text{NO}_2$). [2, 8, 10, 20]

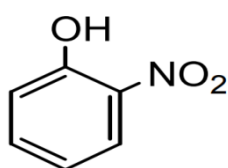


Figure I.6: Structure des colorants nitrés et nitrosés. [22]

Le tableau I.2 : Classification chimique des colorants. [5]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> – Présence du groupe fonctionnel azo (-N=N-) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc. – Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques. – Constituent 50% de la production mondiale des colorants. – Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> – Les plus importants après les colorants azoïques. Forme générale dérivée de l'anthracène. – Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. – Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge. – Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et la turquoise.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> – Forme générale dérivée de l'indigo. – Résistance remarquable aux traitements de lavage.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> – Intense fluorescence. – Marqueurs lors d'accidents maritimes ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"> – Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. – Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> – Présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). – Structure simple, très limitée en nombre et relativement pas cher.

I.5.2. Classification tinctoriale

Cette classification repose sur le domaine d'utilisation. Il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes. On distingue différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes.[7, 11, 23]

I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont constitués de chromophore responsable de l'effet de coloration et aussi caractérisent par le groupement sulfonates ou carboxylates qui permettent leur solubilité dans l'eau. Cette classe de colorants est importante pour les nuances. Ils sont permettant 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 groupements amino des fibres textiles. La figure suivante représente un exemple sur ce colorant. [9, 11, 19].

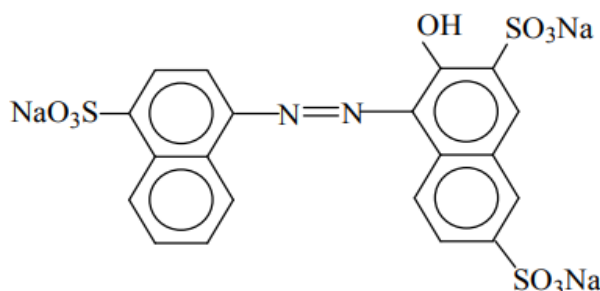


Figure I.7: Structure des colorants acides ou anioniques. [19]

I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Ces colorants sont essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont caractérisés par une faible résistance à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles, par contre, avec les fibres synthétiques (fibres acryliques) ont une grande résistance et vivacité des teintes. La figure suivante donne un exemple sur un colorant basique. [2, 14, 19, 24]

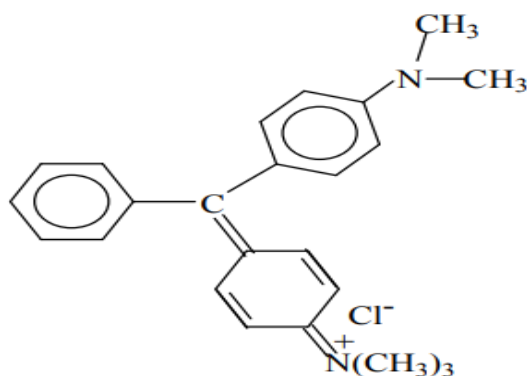


Figure I.8: Structure des colorants basiques ou cationiques. [19]

I.5.2.3. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles dans l'eau. Son action se déroule en deux étapes, la première étape est la transformation en leuco-dérivés par réduction alcaline avant les appliquer sur la fibre et la deuxième étape est un ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme qui permet la teinture et la fixation sur la fibre. Ils sont utilisés pour teindre le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim. [2, 7, 17, 20]

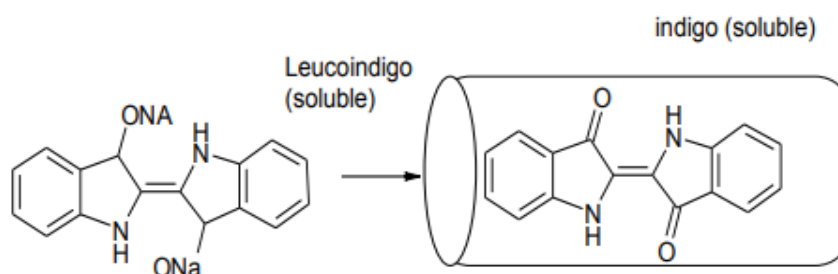


Figure I.9: Schéma de la formation du colorant cuve soluble. [17]

I.5.2.4. Les colorants directs ou substantifs

Ce sont des colorants acides solubles dans l'eau. Ils n'adhèrent pas chimiquement mais teindre directement la fibre. Leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques permet une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles, ce qui implique un traitement de solidification pour une bonne résistance de l'eau, lavage, sueur etc. Ces colorants sont les moins chers des colorants, d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. [17- 20]

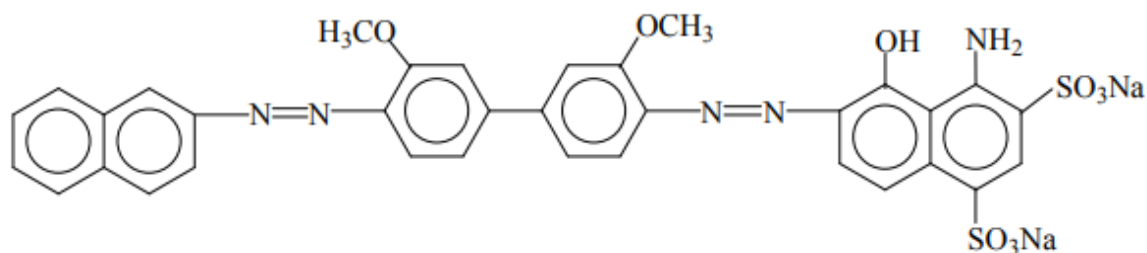


Figure I.10: colorant CI direct Bleue 1. [19]

I.5.2.5. Les colorants réactifs

Sont des colorants solubles dans l'eau. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine et une fonction chimique réactive du type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ces colorants constituent la classe la plus récente de colorants. Ils sont utilisés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. [11, 15, 20]

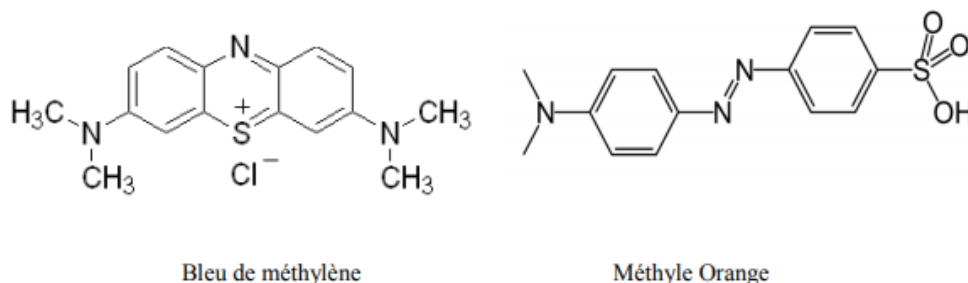


Figure I.11: Formule chimique de Bleu de méthylène et Méthyle Orange. [11]

I.5.2.6. Les colorants à mordant

Ils sont solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Ce traitement consiste à précipiter dans les fibres textiles ces métaux avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le Cr est le métal le plus utilisé, alors que les colorants sont dénommés colorants au chrome ou colorants chromatables. On peut distinguer deux types :

I.5.2.6.1. Colorants à complexe métallifère type 1

Colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requierent l'utilisation de l'acide sulfurique.

I.5.2.6.2. Colorants à complexe métallifère type 2

Deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5. [15, 17, 19, 20]

Un exemple de ce type de colorants représenté dans la figure suivante :

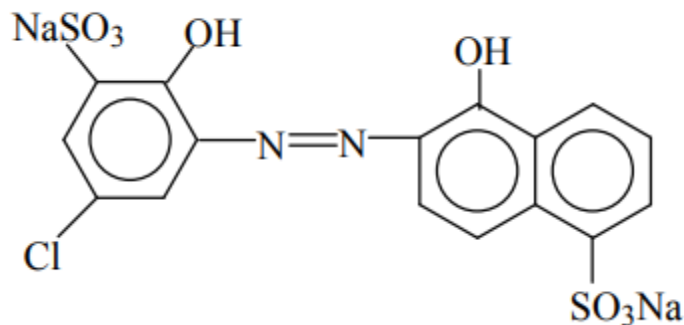


Figure I.12: colorant C.I.mordant bleue 9. [19]

I.5.2.7. Les colorants dispersés

Appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. La fixation de ces colorants sur la fibre peut-être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de Van der Waals. La fixation de ces colorants sur la fibre peut-être le résultat soit des interactions hydrogène, interactions dipôle-dipôle ou forces de Van der Waals. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres artificielles et synthétiques et surtout le polyester. [9, 17, 20]

Le tableau. I.3 : Classification tinctoriale des colorants et leur utilisation [5,25]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales	Utilisations
Acides ou anioniques	-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonâtes ou carboxylates. -Affinité élevée aux fibres textiles.	-Polyamide (70 à 75%) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques
basiques ou cationiques	-Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques). -Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres. -Faible résistance à la lumière.	Fibres : acryliques, polyamide
Colorants de cuve	-Insolubles dans l'eau.	-Teinture et l'impression du coton et des fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques
Directs ou substantifs	-Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. -Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton). -Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavages.	-Viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton.
colorants réactifs	-Présence de groupes chromophore issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocianines. -Présence d'une fonction chimique réactive du type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. -Solubles dans l'eau.	-Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile
Colorants à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.	-Laine. -Soie.
Colorants dispersés	-Très peu solubles dans l'eau. -Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.	- Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamides et d'acrylique.

I.6.Utilisation des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme:

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, de transport, textile à usage médical...).
- Dans l'industrie des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques
- Dans l'industrie du bâtiment (préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits)
- Dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.
- Dans l'industrie agroalimentaire (comme additifs de coloration des denrées alimentaires pour redonner l'apparence originale à un aliment, assurer l'uniformité de la couleur, intensifier la couleur naturelle de l'aliment qui a une influence sur le consommateur
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles
- Dans l'imprimerie (l'impression des papiers peints et impression sur fibre et tissus de tous genres)
- Dans la biologie (coloration des préparations microscopiques)
- Dans la photographie. [15, 18, 26, 27]

I.7.Inconvénients des colorants sur la santé humaine et sur l'environnement

- ❖ Les colorants aminés provoquent des irritations de la peau et des dermites.
- ❖ La production d'eczéma et d'ulcération chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane.
- ❖ Des colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes provoquent des réactions allergiques, asthme et surtout des dermites eczémateuses.
- ❖ Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie.
- ❖ Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée
- ❖ Les colorants qui se trouvent dans les rejets d'effluents des industries textiles dans les rivières peuvent nuire des espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux.

- ❖ Absorption et réflexion de la lumière du soleil entrant dans l'eau par les colorants ce qui diminue l'activité photosynthétique des algues et des plantes aquatiques.
- ❖ Les colorants ne sont pas biodégradables (à cause de leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes) ils colorent les eaux résiduaires même à des quantités très faibles et donc un effet visuellement inquiétant.
- ❖ Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme et causer des dégâts sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée. [2, 5, 18]

I.8. Procédés d'élimination des colorants

Il y a des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Pour éliminer ces colorants on applique plusieurs méthodes telles que :[21]

- Traitement biologique :
 - ❖ Traitement aérobie.
 - ❖ Traitement anaérobie.
- Traitement physique :
 - ❖ Adsorption
 - ❖ Filtration membranaire
 - ❖ Coagulation/floculation
- Traitement chimique :
 - ❖ Traitement par oxydation [28]

I.8.1. Traitement biologique

I.8.1.1. Traitement aérobie

C'est un procédé utilisé pour le traitement des déchets très chargés en matières organiques. Il se déroule dans un bassin, en présence de boues et d'oxygène où les polluants organiques sont décomposés par les bactéries et les autres microorganismes et après sont oxydés en dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce traitement n'est pas très efficace pour les colorants qui

résistent à la biodégradation tels que les colorants azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs grâce à leur structure chimique complexe et leur poids moléculaire important. [17, 28]

I.8.1.2. Traitement anaérobie

c'est la méthode inverse de la biodégradation aérobie donc, cette méthode est basée sur la dégradation des polluants organiques en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé de traitement présente une grande efficacité dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé permet de produire des quantités importantes en méthane qui est utilisé comme source d'énergie pour le chauffage ou pour l'éclairage. [2, 10, 28]

I.8.2. Traitement physiques

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ces techniques de séparation ne modifient pas la nature des espèces et sont dites non destructives.

I.8.2.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de séparation simple et très efficace. Cette technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide.

L'adsorption sur charbon actif est une technique couramment utilisée pour la décoloration des eaux usées. Le charbon actif est capable d'adsorber la plupart des colorants à cause de sa capacité d'adsorption élevée. Les applications de cette technique se limitent au traitement de solutions très diluées en raison de la capacité d'adsorption limitée des adsorbants (colmatage) et de leur coût. [21, 29]

I.8.2.2. Filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de filtration physique ne sont aucune réaction chimique, basée sur l'application d'une différence de pression (ou de potentiel électrique). Le pouvoir de séparation d'une membrane dépend de la structure poreuse et de la nature du matériau membranaire, l'affinité des polluants pour la membrane, la taille ou la

charge des molécules à séparer. Elle permet d'éliminer les molécules organiques contenues dans l'eau par des procédés tels que la nanofiltration, l'osmose inverse, ultrafiltration et la microfiltration. Ces procédés présentent plusieurs inconvénients qui sont la faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane.[29- 31]

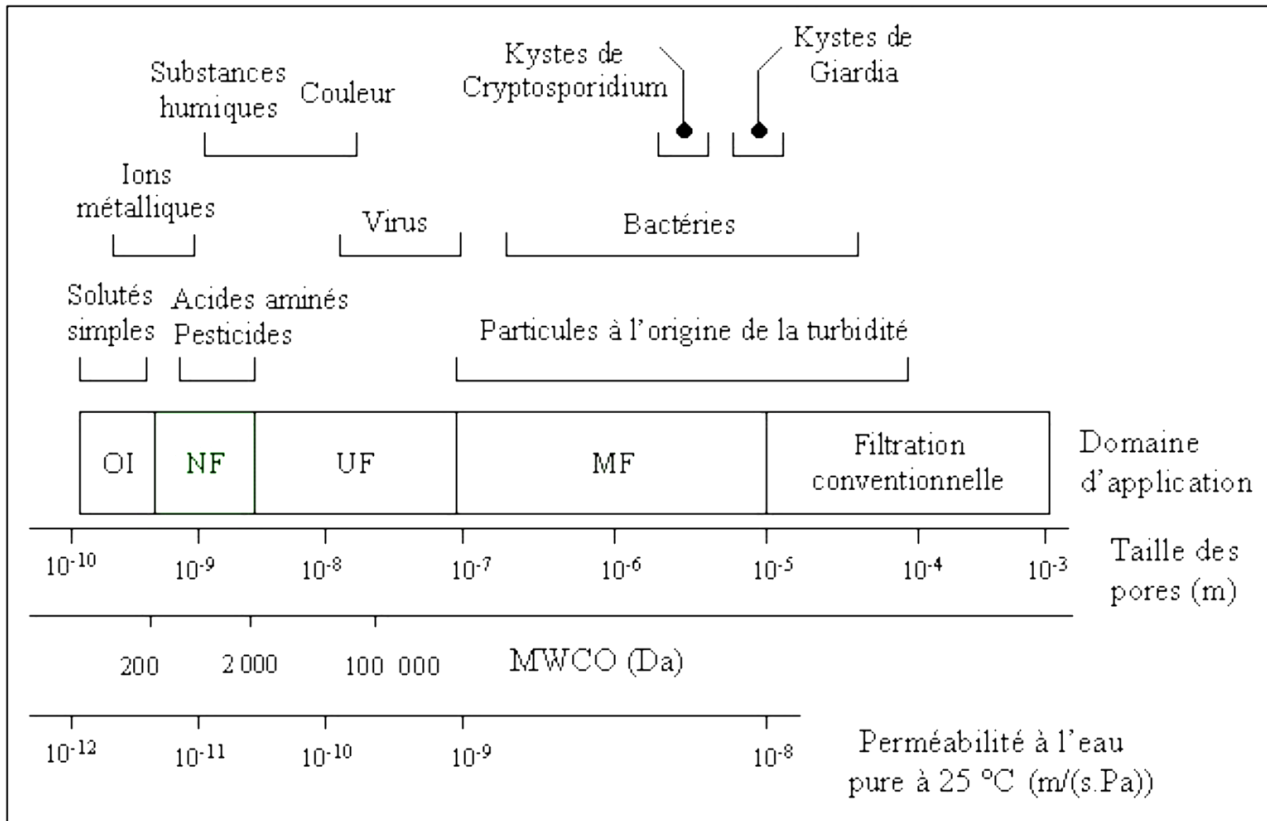


Figure. I.13 : Classification des procédés membranaires [30]

I.8.2.3. Coagulation/floculation

C'est un processus physicochimique appliqué pour le traitement des eaux usées contenant des polluants par lesquels des particules colloïdales où des solides en suspension est transformée par des coagulants/floculants chimiques. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des flocons avec les polluants organiques. Ces flocons faciliteraient leur agglomération en flocons décantables ou filtrables. [24, 29, 30]

I.8.3. Traitement chimique

I.8.3.1. Traitement par oxydation

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et enfin en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Le traitement par oxydation peut être physique (utilisation de l'air ou de l'oxygène) ou chimique (utilisation d'un oxydant gazeux ou liquide) parmi ces oxydants le chlore, l'ozone, l'hypochlorite de sodium, le permanganate de potassium ou l'eau oxygénée. Il existe trois types d'oxydation :

- ❖ **Les traitements d'oxydation classiques** : oxydation chimique, oxydation catalytique.
- ❖ **L'oxydation par voie électrochimique** : électrolyse.
- ❖ **Les techniques d'oxydation avancée** : oxydation photochimique, photolyse et photocatalyse. [20,31]

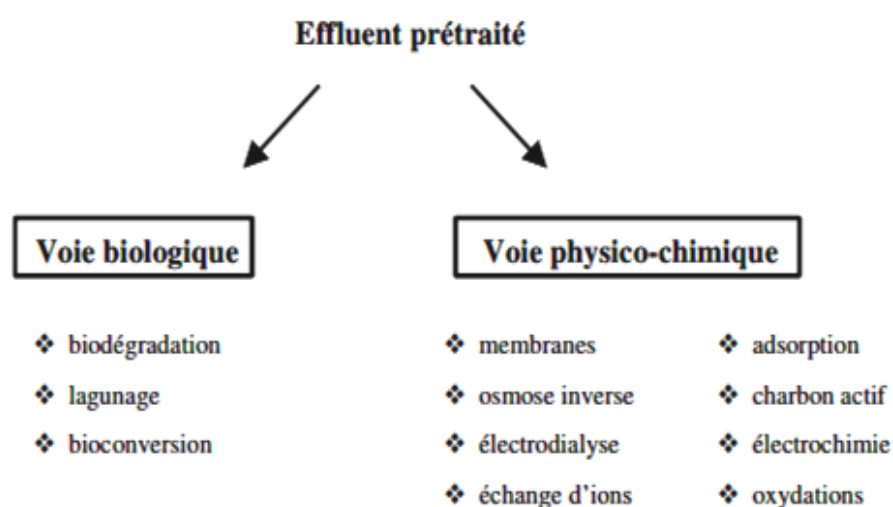


Figure. I.14: Classification des procédés traitements [31]

Le tableau. I.4. : Représente les techniques de traitements pour les colorants synthétiques. [18, 26, 32]

Technologie	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	<ul style="list-style-type: none"> -Équipement simple -Décoloration relativement rapide -Réduction significative de la DCO -Coût très abordable 	<ul style="list-style-type: none"> -Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaires -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	<ul style="list-style-type: none"> -Utilisation simple et rapide -Pas d'addition de produits chimiques -Faible consommation énergétique -Réduction de la couleur -Grands volumes traités -Bonne capacité d'élimination des colorants 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitement nécessaires
Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> -Réduction efficace de la couleur -Technologie simple -Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants 	<ul style="list-style-type: none"> -Investissement et coût de fonctionnements élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement de gros volumes - Opération simple - Réduction efficace de la couleur - Destruction effective des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> Investissements et fonctionnement très coûteux - Efficacité limitée pour certains colorants - Produits d'oxydations inconnues - Production de boue
Procédés biologiques	<ul style="list-style-type: none"> -Approprié pour les colorants insolubles -Réduction de la couleur 	<ul style="list-style-type: none"> - Spécifique à certains colorants - Beaucoup de produits toxiques non dégradés - Fortes consommations énergétiques - Produits de dégradation inconnus - Formation de boue

Chapitre II

Le phénomène d'adsorption

II. Le phénomène d'adsorption

II.1. Introduction

La technique de séparation par adsorption constitue aujourd'hui un des techniques de séparation les plus importantes. Elle peut être définie comme une opération fondamentale de Génie Chimique et un procédé de traitement pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques et aussi aux applications environnementales pour le traitement de l'eau et de l'air. [3, 33,34]

II.2. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. On appelle adsorbat la molécule qui se fixe et adsorbant le solide qui est le siège de l'adsorption. [35, 36]

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible du type Van Der Waals. [35,36]

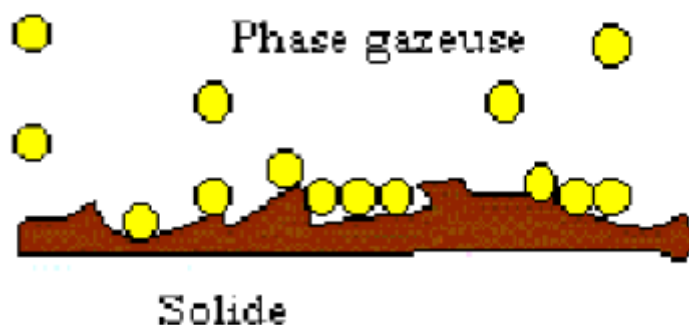


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. [36]

II.3. Les types d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont divisés en deux grandes familles, en fonction de la nature des liaisons entre les molécules d'adsorbat et le solide: la physisorption et la chimisorption. [37]

II.3.1. La physisorption (adsorption physique)

Le phénomène d'adsorption physique se traduit par une attraction entre les molécules d'adsorbats et les molécules constituant la surface du solide adsorbant. [37]

Les forces qui fixent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van Der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- la réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile est une absence de spécificité. [38]

II.3.2. La chimisorption

La chimisorption implique des transferts d'électrons et peut-être considérés comme une réaction chimique dans une espace à deux dimensions [37]. Elle résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van Der Waals); il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.[38]

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- La non-réversibilité.
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats. [38]

Le tableau suivant présente les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau II.1: Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [35, 39, 40]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol(Basse)	10 à 100 Kcal/mole(Élevée)
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat(Basse)	Élevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Énergie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu (Importante)
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.4. Mécanisme de l'adsorption

Le mécanisme est basé sur les deux types de liaisons composés/adsorbant suivants:

- liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$).
- liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$). [33]

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes :

- a) Diffusion externe: diffusion de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.
- b) Déplacement de l'adsorbat jusqu'à être en contact avec les pores de l'adsorbant.
- c) Diffusion interne : transfert de la matière à travers les pores vers les sites actifs.
- d) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. [39,41]

Désorption des produits de réaction: les molécules formées se détachent des sites actifs.

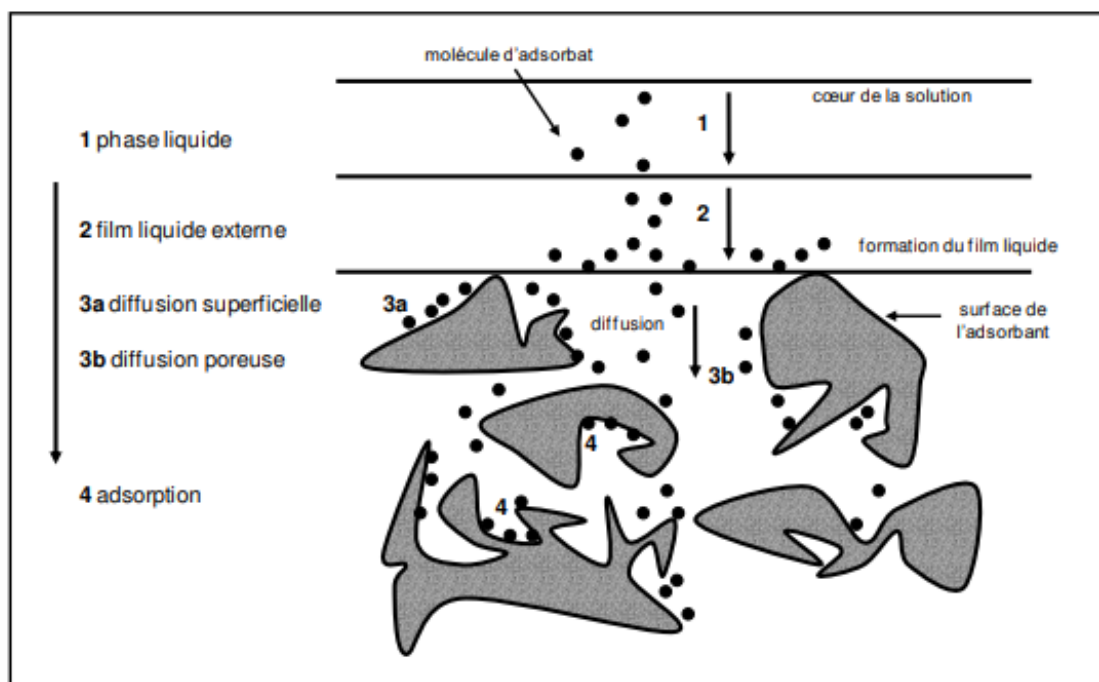


Figure II .2: Différents étapes de transfert d'un adsorbant lors de son adsorption sur un adsorbant poreux. [31]

II.5.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend de plusieurs facteurs qui peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. On peut citer:

II.5.1.La nature et la structure de l'adsorbant

La structure de l'adsorbant et la taille de ses particules jouent un rôle important dans la fixation du substrat donc tout solide peut être considéré comme adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécanique et les plus importants les propriétés géométriques. [14, 42,43]

II.5.2.La surface spécifique

La surface spécifique est définie comme étant sa surface par unité de masse exprimée en m^2/g . Elle est nécessaire plus grande pour atteindre une adsorption de grandes quantités. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé. [43,44]

II.5.3.La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et accroît avec l'augmentation des dimensions des pores de l'adsorbant. [14,43]

II.5.4.La polarité

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant et les adsorbants apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité croît avec la masse moléculaire de l'adsorbant. [43,44]

II.5.5.La Natures de l'adsorbant

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- de sa structure et taille des molécules qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau.
- de sa solubilité ; moins une substance est soluble dans le solvant mieux elle est adsorbée.
- de sa concentration. [14, 43,44]

II.5.6.La température

La température est défini la nature de l'adsorption dont l'adsorption physique est généralement exothermique donc elle est favorisée aux basses températures par contre l'adsorption chimique et endothermique. [12, 42- 44]

II.5.7.La pression.

II.5.8.La concentration résiduelle de l'adsorbant au début de l'adsorption. [42]

II.6. Chaleurs d'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique et la chaleur dégagée est appelée chaleur d'adsorption. On distingue trois types de chaleurs d'adsorption :

- la chaleur intégrale d'adsorption qui est l'énergie moyenne libérée pour l'adsorption d'une quantité unitaire de soluté
- la chaleur différentielle d'adsorption (q_d) qui est l'énergie ramenée à l'unité de masse libérée par l'adsorption d'une quantité infiniment petite de soluté. Cette chaleur varie avec la quantité de soluté adsorbée.
- La chaleur isostérique (q_{st}) d'adsorption qui correspond à la variation d'énergie pour un recouvrement constant de la surface de l'adsorbant. [45]

II.7. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique permet de déduire la capacité de l'opération d'adsorption d'un adsorbant et de déterminer le choix d'un adsorbant qui conduise à la cinétique la plus rapide possible. [38]

Le transfert de l'adsorbat vers les sites de l'adsorbant se fait par les étapes suivantes :

- Transfert par convection ou par diffusion : transfert de l'adsorbat dans le liquide qui est en contact avec la surface extérieure de l'adsorbant
- Transfert de l'adsorbat à travers le liquide vers la surface de l'adsorbant
- Transfert par diffusion de l'adsorbat dans l'intérieur des pores de la particule d'adsorbant selon deux voies
 - Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - A l'état libre, par diffusion de pore
- Transfert inter-phasique : adsorption dans les micropores de l'adsorbant. [13,38]

II.7.1. Equilibre d'adsorption

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter l'isotherme qui est une courbe obtenue à une température constante. L'isotherme représente la variation de la quantité adsorbée (Q_e) par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration de la phase fluide. [36,39]

A l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

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

Où :

- Q_e : quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);
- C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- V : volume de la solution (l).
- m : masse de l'adsorbant (g). [39]

II.7.2. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes sont classés en quatre types principaux nommés : **S** (Sigmoide), **L**(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). [36]

- **Type S (Sigmoide)**: L'isotherme du type S s'obtient lorsqu'une adsorption de molécule du soluté polaire sur un adsorbant polaire
- **Type L(Langmuir)**: L'isotherme de Langmuir s'obtient lorsque l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat
- **Type H (haute affinité)** :l'isotherme du type H s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté et indique une haute affinité. Il ne commence pas à zéro mais à une valeur positive.
- **Type C (partition Constante)** : L'isotherme du type C est une ligne droite s'obtient lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant. [36,39, 46,47]

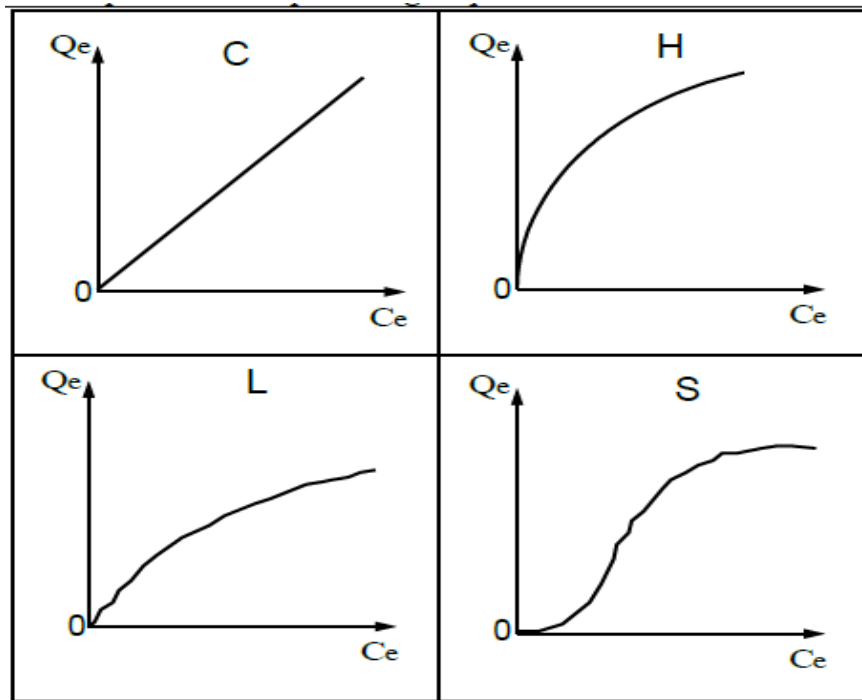


Figure II.3 : Typologie des isothermes. [39]

II.8. Les modèles d'adsorption

Nombreux auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques pour l'étude de l'adsorption. Ces modèles présentent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Il s'agit des relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ». Ces isothermes sont des courbes qui représentent la relation entre la quantité d'impuretés adsorbées et par unité de masse d'adsorbant et la concentration d'impuretés en solution.

Les modèles les plus connus et les plus utilisés sont : Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET). [14,44]

II.8.1. Modèle de Langmuir

L'équation présentée par ce modèle reste la corrélation la plus utilisée dans les procédés de séparation par adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant. Elle repose sur les hypothèses suivantes :

- Les molécules adsorbées sont fixées sur un nombre de sites bien défini.
- Chaque site ne peut adsorber qu'une seule molécule (monocouche).

- L'énergie d'adsorption est équivalente sur tous les sites et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.
- 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 dynamique où la vitesse d'évaporation (désorption) est égale à la vitesse de condensation (adsorption)). [14,37, 48]

L'équation de Langmuir est décrite par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e} \quad (\text{II.2})$$

Où :

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

Q_{max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} C_e + \frac{1}{Q_{max} K_L} \quad (\text{II.3})$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{Q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{max} K_L}$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir Q_{max} et K_L , et déterminé aussi le facteur de séparation R_L défini par :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II. 4})$$

Où :

R_L : facteur de séparation (adimensionnel).

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbat.

Selon les valeurs d'obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme :

Non favorable : si $R_L > 1$

Linéaire : si $R_L = 1$

Favorable : si $0 < R_L < 1$

Irréversible : si $R_L = 0$. [13, 48]

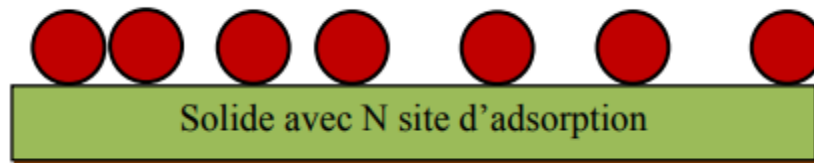


Figure .II.4: Modèle d'adsorption de Langmuir.[36]

II.8.2.Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est représenté par une équation empirique pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide, cette équation basée sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide et la concentration de composé restant en solution. Il est principalement utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée. [33- 35]

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

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

Où :

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/l).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (\text{II. 6})$$

En traçant $\text{Ln } Q_e$ en fonction de $\text{Ln } C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln } K$. [13]

II.8.3. Modèle de Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Brunauer, Emmett et Teller ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir utilisé dans le cas de formation de multicouches d'adsorption à la surface de l'adsorbant. Ce modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration de saturation. [13, 49]

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- La formation de multicouches d'adsorbant à la surface de l'adsorbant.
- La distribution uniforme des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- L'indépendance de chaque site aux sites voisins
- L'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie de condensation retient les couches successives suivantes. [13,44, 49]

Le modèle de BET est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{K_B \left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (\text{II. 7})$$

Q : Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

Q_m : Capacité de rétention monomoléculaire en (mg/g).

C : concentration au temps t (mg/L).

C_0 : Concentration initiale (mg/L).

K_B : Constante de B.E.T.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation en C/Q_e (C_0-C) en fonction de C/C_0 permettent de déterminer le K_B et q_m .

$$\frac{C}{Q_e(C_0-C)} = \frac{1}{Q_m K_B} + \frac{K_B-1}{Q_m K_B} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (\text{II. 8})$$

Q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g). [13]

II.9. Domaines d'application de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont différentes que des autres procédés de séparation, ils résultent à partir des trois caractéristiques suivantes :

- ❖ la rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes;
- ❖ la rétention des composants à très faible concentration, par exemple des couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité;
- ❖ la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.[38]

L'adsorption est utilisée dans les cas suivants :

- Le raffinage des produits pétroliers.
- le séchage, purification est désodorisation des gaz.
- la déshumidification et la désodorisation de l'air ou d'autres gaz.
- la récupération des solvants volatils et le fractionnement des hydrocarbures et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- l'élimination des traces d'humidité dans les essences
- la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre. [38, 45]
- Traitement des huiles.
- Industrie textile. [13, 50]

II.10. Les adsorbants utilisés dans l'adsorption

Les adsorbants utilisés industriellement sont des solides poreux en granulés ou en poudre [42]. Il existe cinq types principaux d'adsorbants sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les alumines et les argiles activées [33,49]. La taille de ces particules intervient essentiellement de deux manières sur le cours de l'adsorption :

- Par son influence sur la vitesse de transfert diffusionnel des constituants vers et dans les particules solides ;
- Par son influence sur le comportement hydrodynamique de l'adsorber (perte de charge dans un lit fixe, mise en suspension d'une poudre dans un liquide, fluidisation). [42]
- **Les zéolithes** : sont des cristaux microporeux des alumino-silicates de formule générale $((AlO_2)_m, nSiO_2)$. [51]
- **L'alumine activée** : est produit par déshydratation thermique de certaines aluminés, il est utilisé principalement dans le séchage des gaz. Cet adsorbant est stable jusqu'à 500°C, sa régénération se fait par voie thermique entre 200 et 250°C. [42]
- **Le gel de silice** : est préparé par addition d'un acide minéral dilué (HCl ou H₂SO₄) à une solution de silicate de sodium. Il est un bon adsorbant pour le séchage de l'air et de gaz. Cet adsorbant est stable à 400°C et régénérable entre 120°C et 250°C. [42]
- **Les argiles activées** : sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage. [51]
- **Le charbon actif** : Le charbon actif est fabriqué à partir de matière carbonée telle que les coquilles de noix et le charbon. [42]

II.11. Caractéristiques des adsorbants

Tous les adsorbants sont caractérisés par les propriétés suivantes :

- Porosité interne.
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac.
- Masse volumique de la particule.
- Masse volumique réelle.
- Surface spécifique des pores.
- Rayon moyen des pores. [33]

Le tableau suivant représente certaines caractéristiques des principaux adsorbants :

Tableau II.2: Caractéristiques des principaux adsorbants industriels. [49]

Adsorbants	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Taille des 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
Gel de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumine activé	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

II.12.Critères du choix d'un adsorbant

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

- La surface spécifique.
- La distribution de taille des grains.
- Le facteur de forme ou de rugosité.
- La distribution des tailles de pores.
- une haute capacité d'adsorption.
- une grande efficacité pour adsorber des substances de faibles concentrations.
- une sélectivité élevée.
- un prix peu élevé. [35, 45]

Chapitre III

Les charbons activés

III. Les charbons activés

III.1. Introduction

L'adsorption par charbon actif est un processus physico-chimique très important pour la purification, afin de fixer les substances difficiles à éliminer [52], Elle est utilisée dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [18, 53, 54].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour l'adsorption, sa capacité à éliminer les substances spécifiques et les mélanges dépend de la nature de leurs composés chimiques spécifiques, de leur concentration, des conditions d'adsorption, comme la température, la pression, le temps de contact, etc., et la façon dont le charbon activé est appliqué au problème [55].

III.2. Le charbon actif

III.2.1. Généralité

Les charbons actifs sont des premiers matériaux adsorbants utilisés industriellement. [56], ils sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse et fabriqués à partir des matières organiques d'origine (végétal, animal ou minérale), les matières plus employées : bois, les noyaux de différents matériaux, résidus de pétrole, huile ou toute matière végétale pouvant se carboniser [57], comme par exemple les coques de noix de coco sont largement utilisés en raison des grandes surfaces spécifiques, ayant un bon rapport qualité-prix, avec des techniques de préparation simplifiées et des propriétés absorbantes optimisées. [58]

III.2.2. Origine

Les charbons actifs sont préparés à partir de matière contenant du carbone comme le bois, le charbon, coke de pétrole, noyaux de fruits, coque de noix de coco [59, 60], d'ossements d'animaux [60] et en général tout composé organique suivi d'une oxydation à haute température par le dioxyde de carbone ou par la vapeur [52].

III.2.3. Fabrication

La fabrication de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou pyrolyse) et l'activation [57]:

III.2.3.1. La carbonisation (ou pyrolyse)

La carbonisation transforme le composé de départ en matériau carboné par décomposition thermique[61] à des températures de 400°C à 1000°C, en présence du sel métallique et sous un courant continu de gaz inerte (on utilise l'azote). [56,58]

La matière première est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation au cours desquelles il ya formation de liaisons insaturées (C=C), à partir de cette étape on obtient des produits primaires principalement sous forme gaz et vapeur. Ces espèces peuvent entrainer la formation du charbon actif par des réactions secondaires dépendent fortement de la température et du temps de séjour. [61]

Les hétéroatomes (oxygène et hydrogène) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les différents paramètres déterminants la qualité, les propriétés et le rendement dû carbonisassent_sont :

- La vitesse du chauffage du four.
- La température finale de pyrolyse.
- Le temps de résidence dans le four.
- La nature du matériau de départ.

On ne peut pas utiliser le produit de carbonisation comme adsorbant sans un traitement d'activation. [62]

III.2.3.2.L'activation

Les charbons sont activés pour développer la structure poreuse et à créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées [56]. Il existe deux méthodes d'activation : l'activation physique et l'activation chimique. [61]

➤ L'activation physique

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres par oxydation du charbon à une température comprise entre 800 à 1000°C à l'aide d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO_2 , ou d'un mélange de ces gaz pendant 24 à 72 heures. [34, 61]

➤ L'activation chimique

Les charbons activés à chaud simultanément avec l'étape de carbonisation en présence d'un agent oxydation ou déshydratant tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, des sels de cuivre ou la potasse. Le matériau subit une pyrolyse entre 400°C et 600°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la taille des pores finale dont, quand il est élevé le diamètre des pores est plus grand [34,61].

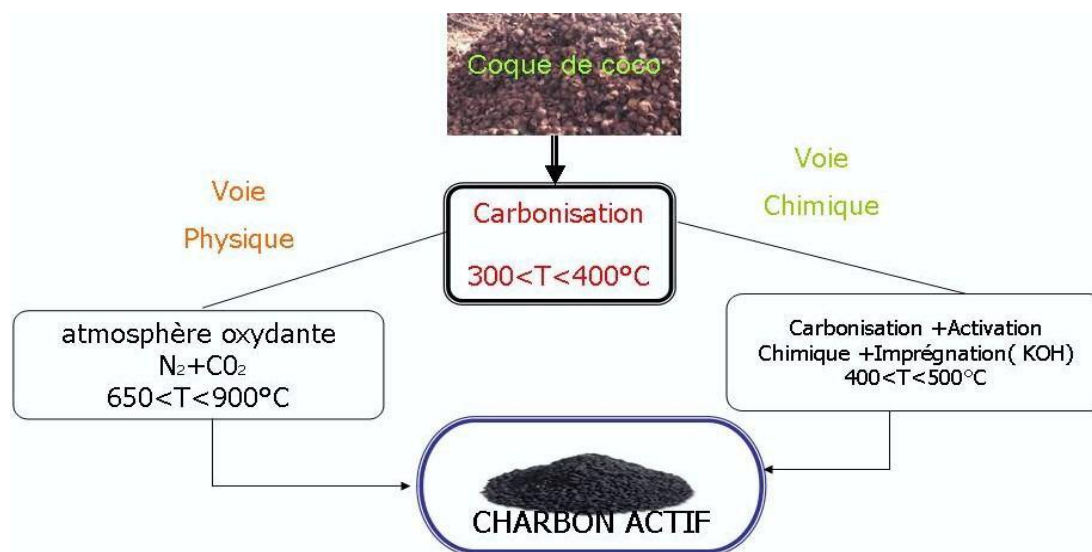


Figure III.1: Schéma synoptique des différentes voies d'activation (de la coque de coco au charbon actif). [58]

III.3. La structure du charbon actif

Les charbons actifs sont principalement constitués d'atomes de carbone et d'hétéroatomes tels que O, H, N et S, elle consiste à une structure cristalline constituée a un

ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques.

Il existe une modification de structure pourra engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant. [8; 9,63]

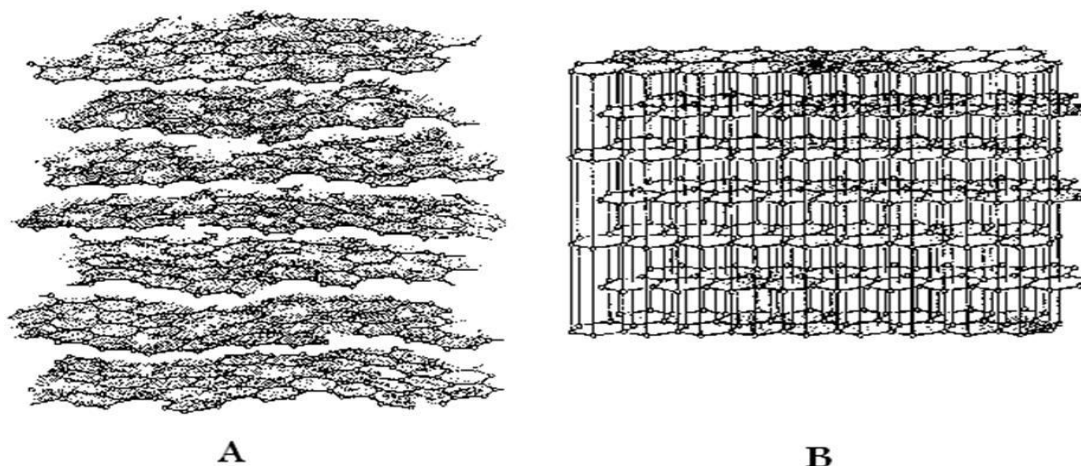


Figure. III.2 : Structure cristalline: (A) charbon actif, (B) graphite. [9]

III.4. La texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise par deux paramètres essentiels qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont utilisés pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. On distingue trois sortes de pores sont :

- **Les micropores** : de rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å, voir jusqu'à 20000 Å. La valeur de leurs aires massiques (de 0,5 à 2 m²/g) montrent qu'une faible influence sur la capacité d'adsorption.
- **Les mésopores**: ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m².g⁻¹) implique une moyenne influence sur la capacité d'adsorption.
- **Les micropores**: ils constituent essentiellement de la surface spécifique totale (95%). Ils ont un rayon inférieur à 18-20 Å il joue un très grand rôle dans le processus d'adsorption. [9,14]

III.5. Différents formes du charbon actif

Les charbons actifs se trouvent sous différentes formes, selon leurs applications ils disponibles soit sous forme extrudée, soit en poudre, soit en grains. [51]

III.5.1. Le charbon actif extrudé

Il est en formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Le charbon Actif extrudé et principalement utilise pour des applications en phase gazeuse à cause de :

- sa faible perte de charge.
- sa grande résistance mécanique.
- sa faible teneur en poussière.[49, 52]



Figure III.3 : Charbon actif extrudé. [49]

III.5.2. Le charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Ils ont une large surface externe et faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. [52,64] Il est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification et aussi ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. [65]



Figure III.4: Charbon actif en poudre. [49]

III.5.2.1. Avantage

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.[65]
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires. [65]
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible. [65]

III.5.2.2. Inconvénient

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxydes. [65]
- Il faut ajouter une grande quantité pour éliminer les dernières traces d'impuretés. [65]
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée. [65]

III.5.3. Le charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est de forme caractérisée par :

- une taille des particules supérieure à 1 mm.[49, 52]
- un faible diamètre des pores.[49, 52]
- une grande surface interne est une externe relativement faible. [49,52]

Il est utilisé dans le traitement des eaux pour enlever la turbidité et aussi il est plus efficace pour l'élimination des couleurs, des goûts et odeurs. [65]



Figure III.5: Charbon actif granulé. [65]

III.5.3.1. Avantage [65]

- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

III.5.3.2. Inconvénient [65]

- Durée de vie limitée.
- Il nécessite un prétraitement avant l'utiliser.
- Cout plus élevé.
- Un déchet dangereux qui demande une responsabilité et cout élevé.

III.6. Propriétés du charbon actif

III.6.1. Propriétés physico-chimiques du charbon actif

Les propriétés spécifiques du charbon actif sont liées à sa surface qui contrairement à celle des autres adsorbants [37] et déterminent leurs conditions d'utilisation

- **La granulométrie** : Conditionne la vitesse d'adsorption (lorsque le grain est petit, le transfert diffusionnel vers le centre est rapide). [51]
- **La dureté du matériau** : Il dépend de la matière première et du niveau d'activation exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. [51]
- **Le taux de cendre** : Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Pour une meilleure qualité de charbon actif, le taux de cendre doit être très bas. [51]
- **Les fonctions de surfaces** : Les propriétés acido-basiques de surface du charbon actif sont très importantes et semblent même prévaloir sur les caractéristiques de sa porosité dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. [51]

Le tableau suivant présente quelques caractéristiques du charbon actif

Tableau III.1: Principales caractéristiques du charbon activé. [35, 66]

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

III.6.2. Propriétés superficielles du charbon actif

L'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline du charbon actif permet la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soit les propriétés acides du charbon (type **L**), soit ses propriétés basiques (type **H**). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones. [14,33]

III.7. Utilisations des charbons actifs

- ❖ Le charbon utilisé pour l'adsorption de gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz et de vapeur. [37,67]
- ❖ Il est un bon adsorbant pour les hydrocarbures et les matières organiques. [42]
- ❖ Élimination des couleurs, pesticides, odeurs et des goûts.
- ❖ La purification de l'air. [57]
- ❖ La récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. [38, 67]
- ❖ Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau et de l'air. [65]

- ❖ Purification des eaux c'est le cas des eaux résiduaires (effluents industriels), dans ce traitement sont utilisées des techniques biologiques. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables. [43, 60, 68]
- ❖ Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement tels que la biodégradation. [60]
- ❖ Les charbons actifs ayant de bonnes capacités décolorantes. [43]

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1.Introduction

L'adsorption est l'un des traitements les plus répandus dans la décoloration des eaux. L'adsorbant le plus utilisé et le plus efficace en adsorption des molécules colorantes est le charbon actif. [31, 69]

Dans ce travail, on s'est intéressé à l'élimination du colorant l'orange de méthyle par adsorption sur charbon actif. L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres : le temps de contact, la quantité du charbon, la concentration du colorant, le pH et la température. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'absorption.

IV.2.Matériels et méthodes

IV.2.1. L'adsorbat (Orange de méthyle)

L'adsorbat étudié est le méthyle orange, c'est un indicateur coloré et encore appelé Orangé III, tropéoline D, hélianthine, ou orangé de diméthylaniline.[70] utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99 %.

Le Méthyle orange (MeO), acide complexe, [acide p-diméthylamino-azobenzènesulfonique (forme acide) p-diméthylamino-azobenzène-sulfonate de sodium (sel de sodium)] est un colorant de forme cristaux oranges de formule brute $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ lorsqu'il est sous forme de sel.[70] le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O$. Le pKa de ce couple est 3,39.

Il vire du rouge au jaune entre pH 3,1 et pH 4,4. C'est un colorant monoazoïque caractérisé par le chromophore azoïque $-N=N-$ [70], son nom chimique est : 4-diméthylaminoazobenzène-4-sulfate. Il est utilisé pour l'impression de la coloration des textiles.[24, 71]

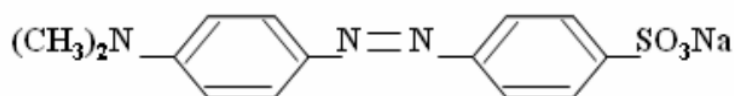


Figure IV. 1: Structure chimique de l'orange de méthyle. [24]

IV.2.1.1. Caractéristiques et propriétés de l'orange de méthyle

Tableau IV.1: Propriétés physiques et chimiques de l'orange de méthyle. [72, 73]

Propriétés physiques et chimique	
Nom chimique	Orange de méthyle, Méthyle orange, hélianthine, Orangé III, Acide [(diméthylamino-4)phénylazo]4benzènesulfonique.
Etat physique	Poudre
Couleur	Orange
Odeur	Inodore
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Poids moléculaire	327,34
Densité	1
Point de fusion	$>300^{\circ}C$
Solubilité	Eau ($25^{\circ}C$) 5g/l. Ethanol ($20^{\circ}C$) 1g/l.

IV.2.2. Caractérisation des adsorbants

L'utilisation des adsorbants dans le domaine de décoloration des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques par différents techniques de caractérisation. [48]

IV.2.2.1. Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption.

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes :

➤ Le poids des différentes substances standards telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores.

➤ L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. [74, 75]

IV.2.2.2. Indice d'iode

L'indice d'iode (iodine number) c'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N. Il permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs à cause de la petite dimension d'iode qui donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille des micropores. [48, 65, 75]

IV.2.2.3. Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène compris entre 190 et 260 mg/g. [74, 75]

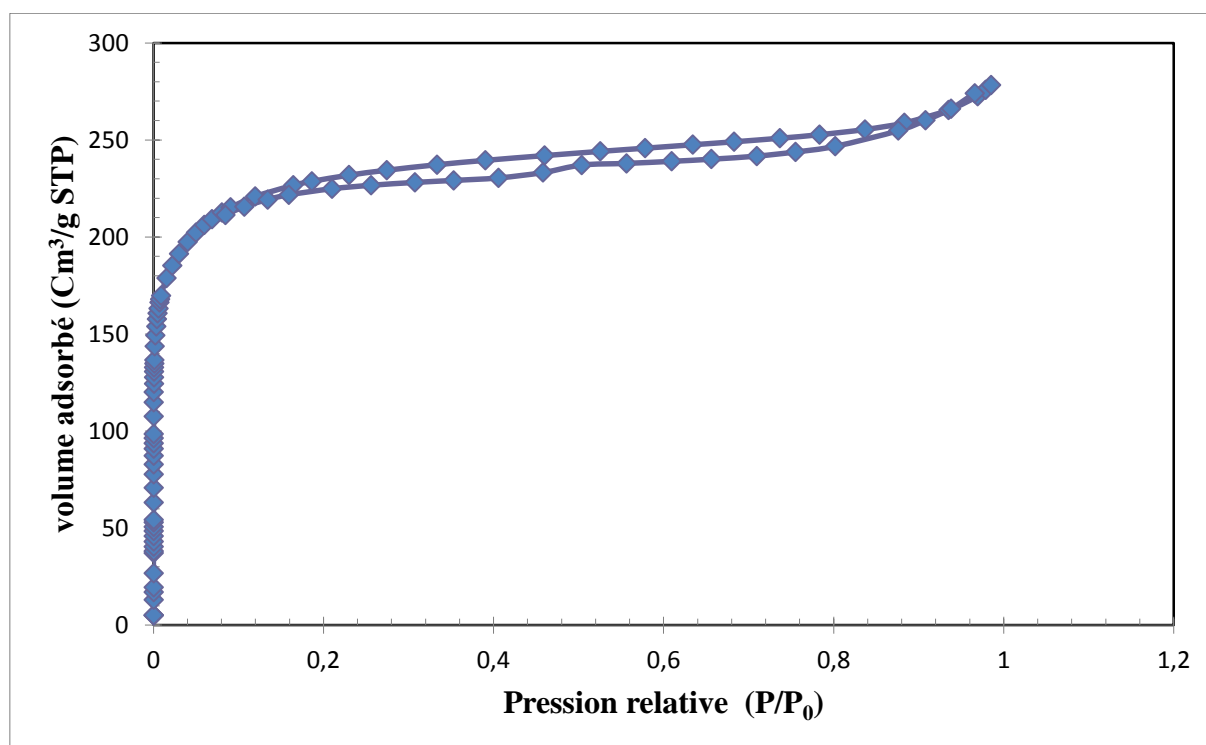
IV.2.2.4. Type de charbon actif utilisé

Le type de charbon actif utilisé est un charbon actif granulé commercial de Calgon Carbon Corporation, Pittsburgh, Pennsylvanie, il est fabriqué à partir de charbon bitumineux. Les Propriétés physiques et leurs caractéristiques d'adsorption chimique de ce charbon actif sont représentées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2: Propriétés physiques et caractéristiques d'adsorption chimique de CAG.

Teneur en soufre (%)	11,66
S_{BET} (m² /g)	868
L₀₁ (nm)	1,15
L₀₂ (nm)	2,13
S_{ext} (m² /g)	65
S_{micro} (m² /g)	539
S_{tot} (m² /g)	604
Indice d'iode (mg/g)	683
Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	172

Les résultats du nombre d'iode et les isothermes d'adsorption-désorption N₂ montrent que ce charbon activé est un matériau essentiellement microporeux (domaine à très faible P/P₀). La répartition de la taille des pores obtenue par la méthode DFT est représentée sur la figure IV.3.

**Figure IV. 2.** Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour le charbon actif étudié.

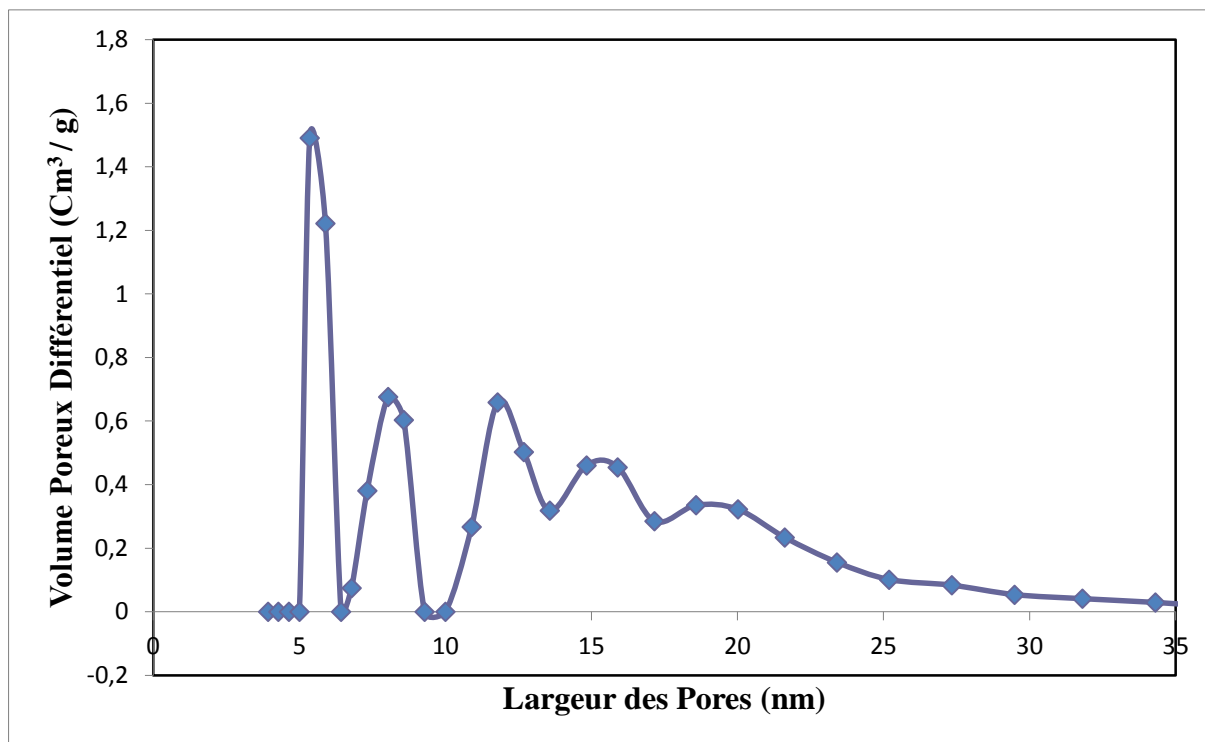


Figure IV.3. Distribution de taille microporeuse à partir de DFT pour le charbon actif étudié.

IV.2.2.5. Analyse par infrarouge (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbant [48].

Le spectre infrarouge de CAG est présenté dans la figure IV.4, l'interprétation du spectre se résume comme suit :

- 680 cm^{-1} : vibration d'élongation symétrique de C-Br , C-Cl, C-X
- $815,8 - 890,5\text{ cm}^{-1}$: groupement alcènes (C=C-H), 2 C-H aromatiques voisins, deux atomes voisins de H (1,4-disubstitution) Sp^2 .
- $1166,6\text{ cm}^{-1}$: groupements phosphates, groupements soufrés C=S, et groupements esters, groupements anhydres carboxyliques.
- $1564,3\text{ cm}^{-1}$: groupements amides, groupement nitrates et nitrites (vibration d'élongation N=O), vibration d'élongation C=C aromatique variable, la présence du groupement C=N- de cycle conjuguée, ainsi que les groupements O-N=O et -CS-NH-

- $1679,2 \text{ cm}^{-1}$: groupement (C=O) anhydride, esters, groupements aryles et les lactones, la présence aussi des groupements acides carboxyliques saturés, des groupements imides et cétones saturés.
- $1872,8 \text{ cm}^{-1}$: groupement (C=O chlorures d'acide)
- $2073,1 - 2294,1 \text{ cm}^{-1}$: une faible bande, elle indique la présence des groupements alcooliques et phénoliques (-OH) ainsi que des groupements diazocétones (CO-CH=N⁺=N⁻)
- $2634,8 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de C-H (Sp²)
- $3019,6 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation de C-H (Sp³)
- $3476,7 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation amine.
- $3685,9 \text{ cm}^{-1}$: valence OH libre

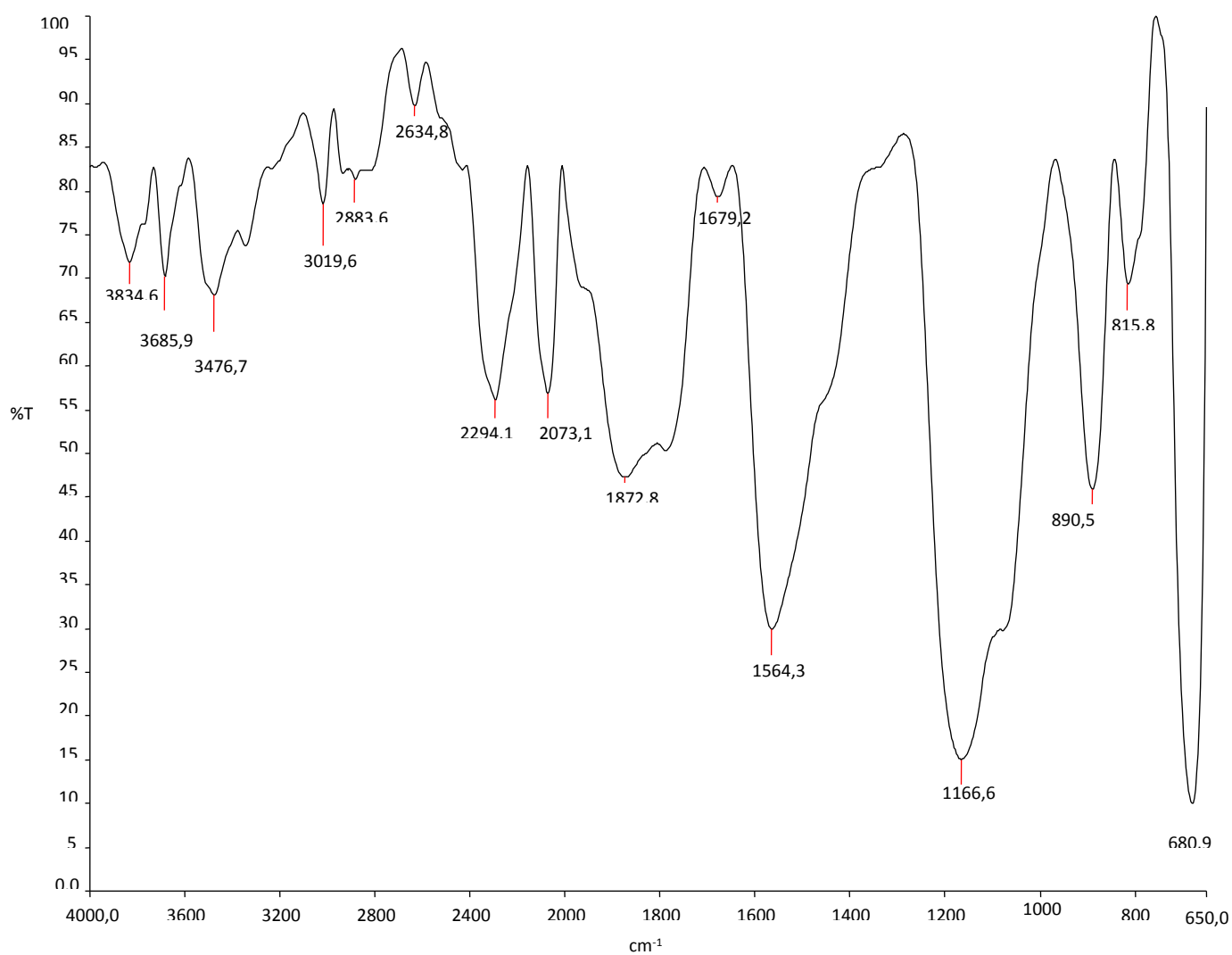


Figure IV.4. Spectre IRTF pour les échantillons de charbon actif granulé (CAG).

IV.2.2.6. Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. [48]

La courbe thermogravimétrique de CAG représentée dans la figure IV.5 montre des pertes de masse localisées entre 100 et 200 °C, 200 et 500 °C, ensuite à partir de 600 °C.

- La première perte de masse (11%) est au-dessous de 200°C, attribuée à l'élimination de l'eau physisorbée dans les micropores et les mésopores. Cette perte confirme que ce charbon est moins hydrophile car il contient moins de groupes de surface oxygénés.
- La deuxième perte de masse (~1%) mesurée entre 170°C et 500°C, peut être interprétée en termes de décomposition des matières organiques, ce qui est en accord avec les plus petites quantités de groupes fonctionnels oxygénés.
- La troisième perte de masse (10%) dans le domaine de 500°C-1000°C, peut être attribuée à une oxydation ultime du matériau carboné suite une réaction avec H_3PO_4 à $T > 650^\circ C$.

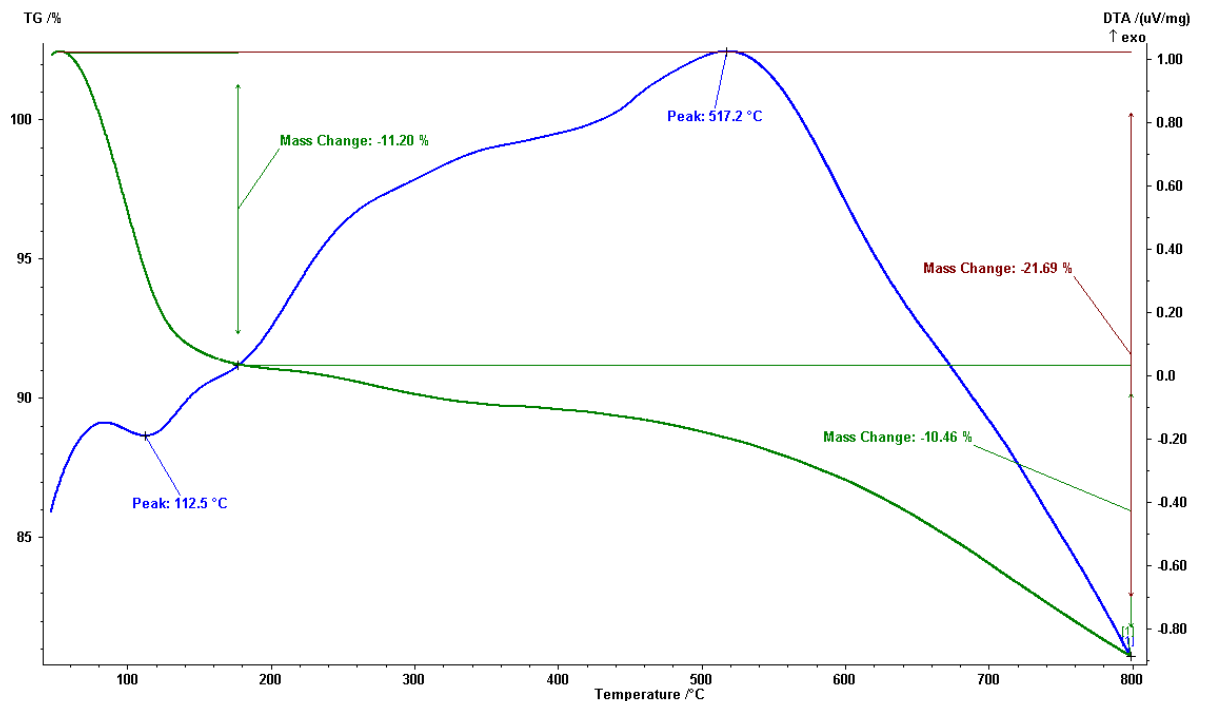


Figure IV.5. Analyse thermogravimétrique (TGA) (perte de poids par rapport à la température).

IV.3. Préparation de solution de colorant OM

Une solution mère de l'OM avec une concentration de 500 mg/L et de 1000mg/L ont été préparée en mélangeant une quantité appropriée d'OM avec de l'eau distillée.

IV.4.Appareillage analytique

La spectrométrie UV-Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution [43]. Le spectromètre UV- visible a été utilisé pour mesurer l'absorbance de l'orange de méthyle à longueur d'onde maximale de 465 nm et à 507 nm.



Figure IV.6: Spectrophotomètre UV-Visible.

IV.5.Etalonnage des solutions

On prépare une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi, par exemple la droite de la courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle. Des solutions de concentration connue ont été préparées par dilution de la solution mère de concentration (500 mg /L et 1000 mg/L) dans des fioles de 50 mL et 100 mL avec de l'eau distillée.

Nous avons étudié l'influence du pH de l'orange de méthyle pour une solution de concentration 1000 mg/L dans le milieu acide et dans le milieu basique. Il existe trois gammes de ce colorant :

- La première gamme de pH=0 à 3,2 en remarquant un changement de couleur (rouge). On prend des concentrations différentes de cette solution dans un milieu de pH=2, qui sont analysées par le spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à $\lambda_{\max}=507\text{nm}$. Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau IV.3 et représentés graphiquement sur la figure IV.7

Tableau .IV.3 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à pH=2.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/L)	1	2	5	7	10	20	30
Absorbance	0,037	0,085	0,260	0,393	0,572	1,409	2,262

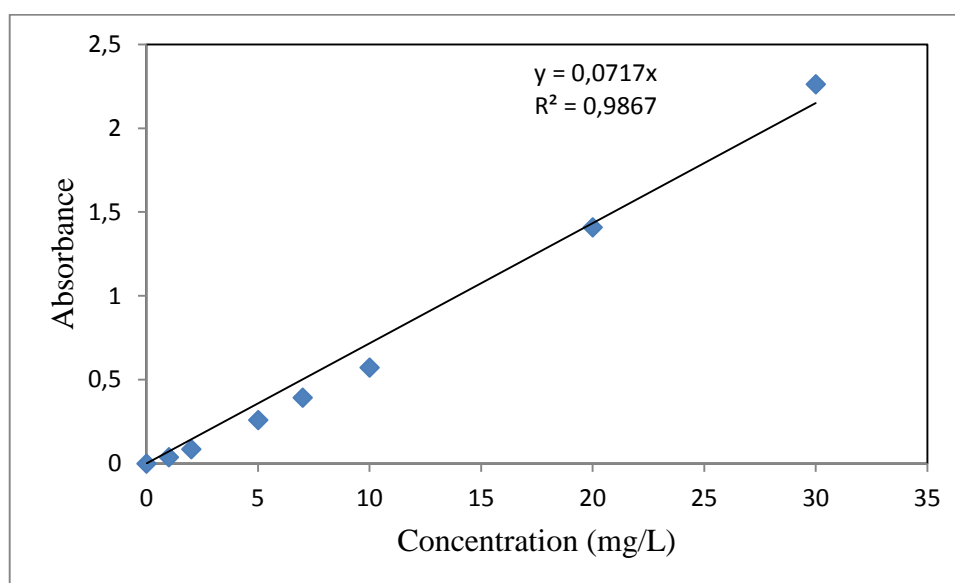


Figure IV.7: Courbe d'étalonnage de l'OM pour pH=2 ($\lambda_{\max}=507\text{nm}$).

- La deuxième gamme de pH=3,2 à 4,4, en remarquant un changement de couleur (orange). On prend des concentrations différentes de cette solution dans un milieu de pH=2, qui sont analysées par le spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à

$\lambda_{\max}=507\text{nm}$. Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau IV.4 et représentés graphiquement sur la figure IV.8

Tableau .IV.4 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à pH=4.

Echantillon	1	2	3	4	5
Concentration (mg/L)	1	2	5	7	10
Absorbance	0,033	0,093	0,249	0,334	0,466

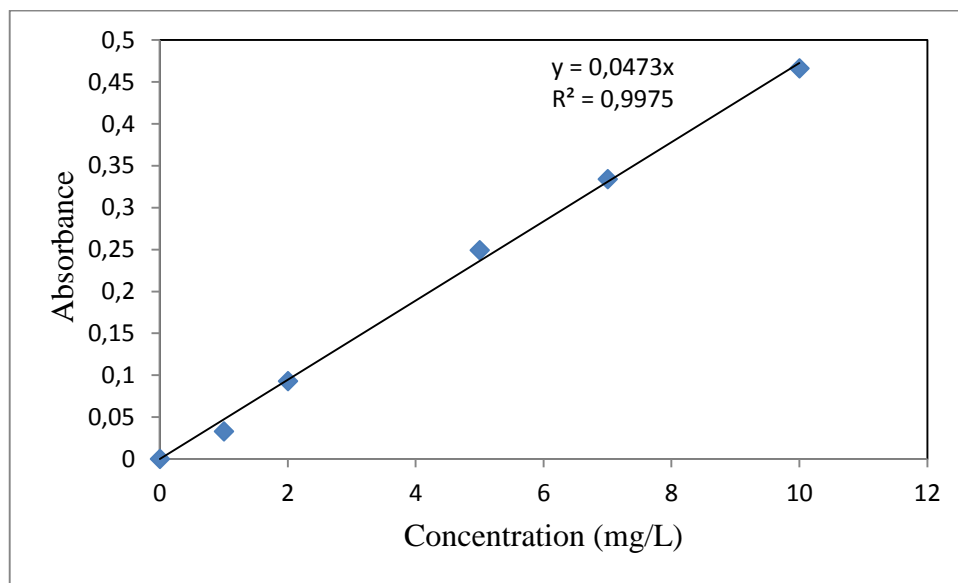


Figure IV.8: Courbe d'étalonnage de l'OM pour PH=4 ($\lambda_{\max}=507\text{nm}$).

- La troisième gamme de pH=4,4 jusqu'à 14, On prend des concentrations différentes d'une solution de concentration 500 mg/L dans un milieu de pH=7,8, qui sont analysées par le spectrophotomètre pour mesurer l'absorbance à $\lambda_{\max}=465\text{nm}$. Les résultats de l'absorbance sont regroupés dans le tableau IV.5 et représentés graphiquement sur la figure IV.9

Tableau .IV.5 : Valeurs de l'absorbance correspondant aux concentrations étalons de l'orange de méthyle à PH=7,8.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7
Concentration (mg/L)	1	2	5	7	10	20	30
Absorbance	0,093	0,152	0,373	0,523	0,725	1,472	2,228

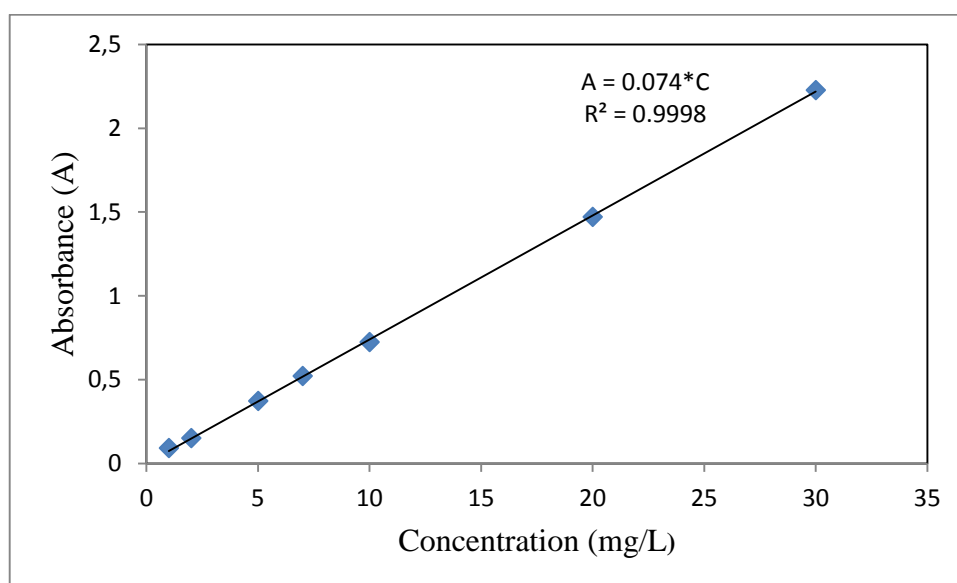


Figure IV.9: courbe d'étalonnage de l'orange de méthyle à $\lambda_{\max}=465\text{nm}$.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration de l'orange de méthylène avec un coefficient de régression R^2 . Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

IV.6. Protocole expérimental

IV.6.1. Détermination de temps d'équilibre d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps, le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées. [48]

Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée de l'orange de méthyle depuis leur mise en contact jusqu'à 6 heures d'agitation. Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption, on mit dans une série de bécher des volumes de 25 mL prélevés de solution concernée de concentration de 500mg/L pour l'orange de méthyle avec 0,1 g de charbon actif, les solutions est agitées dans un intervalle de temps de 1, 2, 4, et 6 heures. Après filtration les solutions sont analysées spectrophotométriquement afin de mesurer l'absorbance pour déterminer le temps.

Les différents résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.6 et tracés graphiquement sous la forme de taux d'élimination $R \% = f(t)$ dans la figure IV.10

Le taux d'élimination est définit par :

$$R \% = (C_0 - C_{eq} / C_0) \times 100$$

Où :

C_0 : La concentration initiale de l'orange de méthyle (mg/L).

C : La concentration à l'équilibre de l'orange de méthyle (mg/L).

Tableau IV.6: Influence de temps sur l'adsorption de l'OM.

Temps (h)	1	2	4	6
Absorbance	2,176	1,909	1,605	1,578
C_{eq} (mg/L)	441,2	387	325,35	319,8
R %	11,8	22,6	34,9	36,0

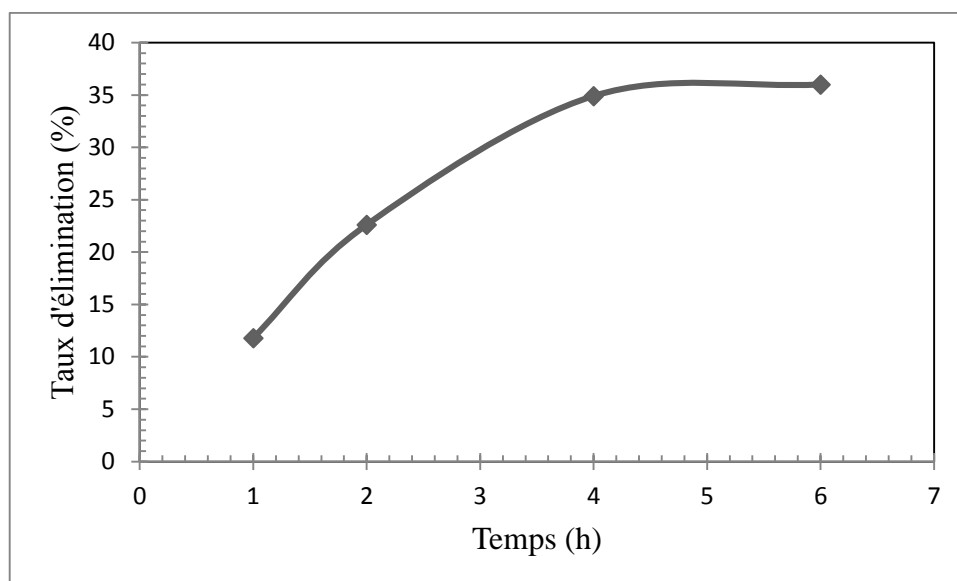


Figure IV.10: Taux d'élimination à l'équilibre en fonction du temps de contact pour l'adsorption de l'orange de méthyle par CA ($C_0=500\text{mg/L}$).

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de l'orange de méthyle augmente avec le temps d'agitation. On trouve qu'un temps de quatre (4) heures est suffisant pour atteindre l'équilibre et ce pour toutes les manipulations.

IV.6.2. Etude de la dose d'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée [74]. 25 mL d'une solution de concentration connue d'orange de méthyle a été mélangé et agité respectivement avec 0.1, 0.2, 0.4 et 0.6 g des charbons actifs étudiés pendant 4 heures. Après filtration, les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre.

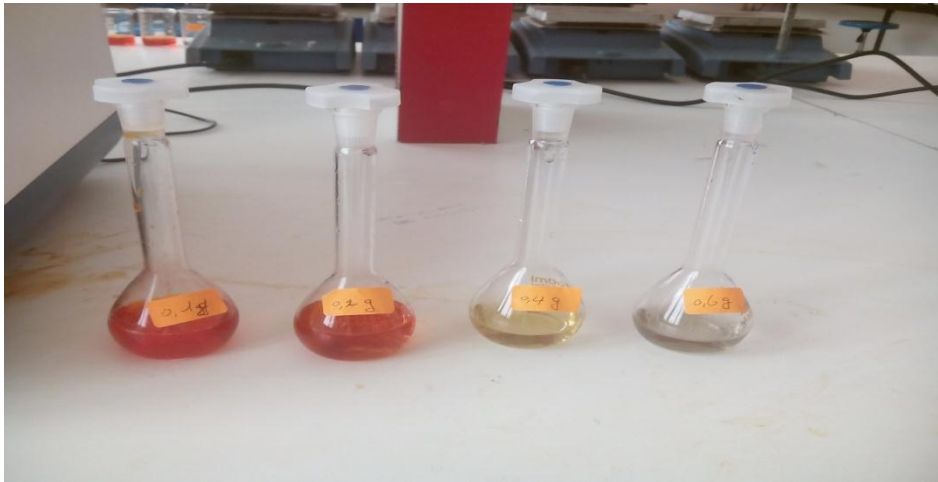


Figure .IV.11: Résultats de l'adsorption pour différents masse de CA.

Les résultats sont représentés dans le tableau IV.7 et tracés graphiquement dans la figure IV.12

Tableau IV.7: Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différents masse de charbon.

Masse de CA(g)	0,1	0,2	0,4	0,6
Absorbance	1,640	0,905	0,382	0,281
C_{eq} (mg/L)	332,43	183,44	5,16	3,79
R %	33,5	63,3	99,1	99,2

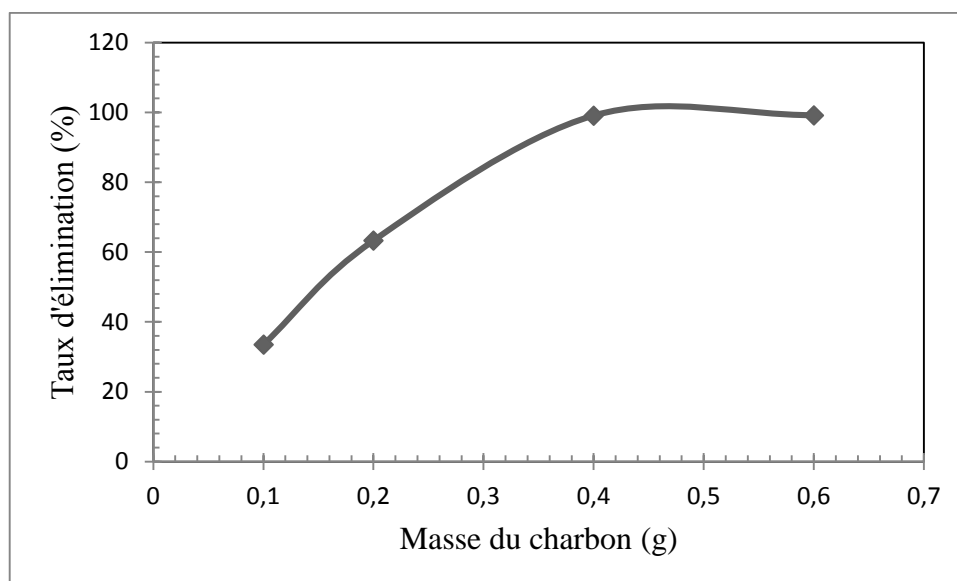


Figure IV.12: Effet de la masse du charbon actif sur la concentration à l'équilibre de l'orange de méthylène.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination de ce colorant augmente avec la masse du charbon actif introduite. Nous remarquons que de bon taux d'élimination est obtenu à partir d'une masse de charbon actif de 0,4g.

IV.6.3.Étude de l'influence du pH sur l'adsorption

Le pH est un paramètre joue un rôle important dans les phénomènes d'adsorption des composés organiques ou inorganiques. Le pH étant l'un des paramètres contrôlant l'apparition des charges sur la surface de l'adsorbant et sur la molécule adsorbée. [2,10]

Dans notre essai, nous avons étudié l'influence du pH sur l'adsorption de l'orange de méthyle par charbon actif pour une solution de concentration 1000mg/L. Donc, dans une série de bécher, on mis 25mL de solution de colorant dans des milieux de pH 2, 4, 7, 9 et 11 en ajustant les solutions par HCl et NaOH aux valeurs données. Après, la solution est mis en contact avec 0,4g de charbon actif et agiter pendant 4 heures. Après filtration, les solutions ont été analysées dans un spectrophotomètre à $\lambda_{\max}=507\text{nm}$ pour déterminer l'absorbance.



Figure IV.13 : Résultat de l'adsorption pour différentes valeurs de pH.

Les résultats sont représentés dans le tableau IV.8 et tracés graphiquement dans la figure IV.14

Tableau IV.8 : Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différentes valeurs de pH.

pH	2	4	7	9	11
Absorbance	1,398	0,971	1,027	1,494	1,634
C_{eq} (mg/L)	19,69	297,24	208,17	302,83	331,2
R %	98,03	70,27	79,18	69,71	66,87

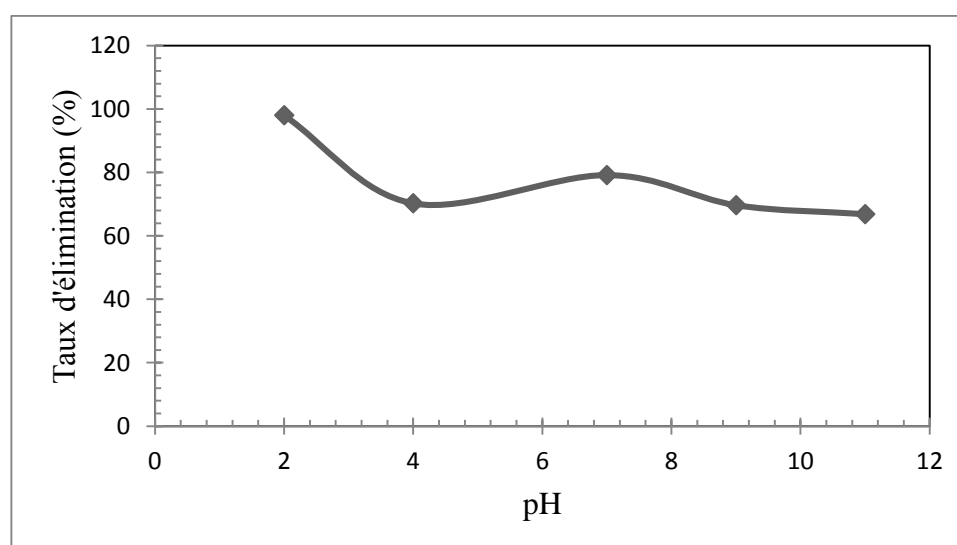


Figure .IV.14: Influence du pH sur l'adsorption du l'orange de méthyle.

D'après le graphe on peut conclure que l'adsorption de l'orange de méthyle par le charbon actif est fortement affectée par le pH solution. Une valeur de taux d'élimination maximale correspond au pH acide (2) qui diminue au-delà de cette valeurs jusqu'à pH=11.

IV.6.4. Etude de l'influence de température

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption. [36]

Dans cette partie, on étudie l'influence de la température sur la capacité d'adsorption pour l'orange de méthyle sur charbon actif aux températures différentes 21, 25, 30,35 et 40°C. On introduit 0,4 g de charbon actif dans une solution de 25 mL d'orange de méthyle de concentration 1300mg/L, le mélange est agité pendant un temps de contact de 4 heures dans un bain marée. Après filtration, la solution a été analysée.



Figure IV.15 : Résultat de l'adsorption pour différentes valeurs de température

Les résultats sont représentés dans le tableau IV.9 puis tracés graphiquement dans la figure IV.16

Tableau .IV.9 : Valeurs de l'absorbance et de taux d'élimination pour différentes valeurs de température.

Température (°C)	21	25	30	35	40
Absorbance	1,298	0,559	0,245	0,417	0,110
C_{eq}(mg/L)	263,10	113,31	49,66	84,53	225
R %	79,76	91,28	96,18	93,49	82,69

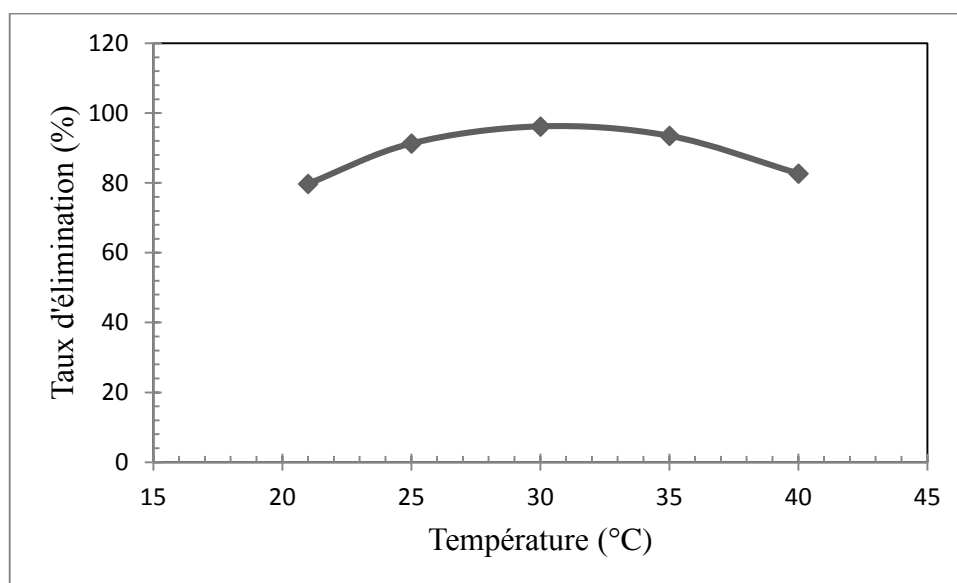


Figure IV.16 : Effet de la température sur l'adsorption de l'orange de méthyle.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de l'orange de méthyle augmente avec la température et prend une valeur maximale à 30°C, après il est diminué au delà de cette valeur de température.

IV.6.5. Isotherme d'adsorption de l'orange de méthyle

L'isotherme d'adsorption joue un rôle très nécessaire dans la détermination des capacités maximales d'adsorption, dans la conception de nouveaux adsorbants, elle donne une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non) et sur la capacité d'adsorption. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant le processus d'adsorption.[48]

Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de la quantité du substrat adsorbée par gramme d'adsorbant en fonction de la concentration à l'équilibre C_e ($Q_e = f(C_e)$). [36]

La quantité adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

Q_e : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

C_0 : Concentration initial de l'adsorbant dans la phase liquide (mg/L).

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

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g). [39].

IV.6.5.1. Effet de la concentration initiale de l'OM

Dans le but de confirmer et de compléter l'étude cinétique, nous avons entrepris l'étude des isothermes d'adsorption en faisant varier la concentration initiale du colorant (500, 700, 900, 1100 et 1300 mg/L), on prend un volume de 25 mL avec une masse d'adsorbant de 0,4 g, la solution est agitée pendant un temps de contact de 04 heures. Après filtration, les solutions ont été analysées, les résultats sont représentés dans le tableau IV.10 et tracés graphiquement dans la figure IV.17

Tableau IV.10: Quantité adsorbée de l'orange de méthyle.

Concentration (mg/L)	500	700	900	1100	1300
Absorbance	0,334	0,730	1,343	2,138	2,179
C_{eq} (mg/L)	4,51	147,97	272,22	433,37	588,92
Q_e (mg/g)	30,96	34,50	39,24	41,66	44,43

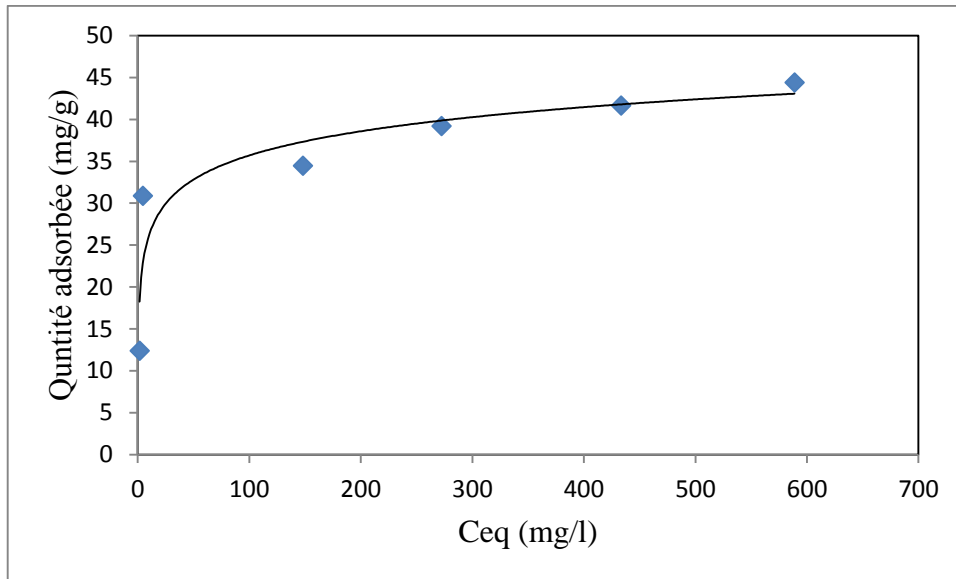


Figure .IV.17. : Isotherme d'adsorption de l'OM.

Les résultats d'adsorption de l'OM par le charbon actif sont de type H (Haute affinité).

Pour décrire nos isothermes d'adsorption de l'OM, nous allons utiliser les deux modèles classiques proposés, qui sont Langmuir et Freundlich. La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 . [11]

IV.6.5.2.Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir est décrite par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Où :

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

Q_{\max} : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (L/mg).

La linéarisation de l'équation donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{Q_{\max} K_L}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, en traçant $\frac{C_e}{Q_e}$ en fonction de C_e , une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max} K_L}$

Nous avons déterminé les paramètres de Langmuir à savoir Q_{\max} et K_L . [13,48]

L'isotherme de Langmuir est représentée sur la figure IV.18.

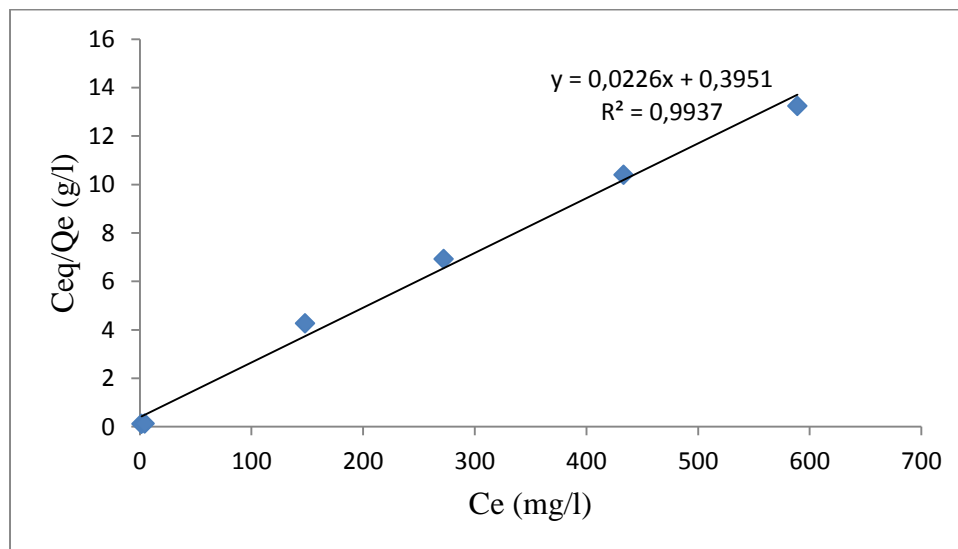


Figure .IV.18 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de l'OM par charbon actif.

IV.6.5.3.Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Où :

q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

K et $1/n$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique : $\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$ (I-7) En traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$. [13]

L'isotherme de Freundlich est représentée dans la figure IV.19

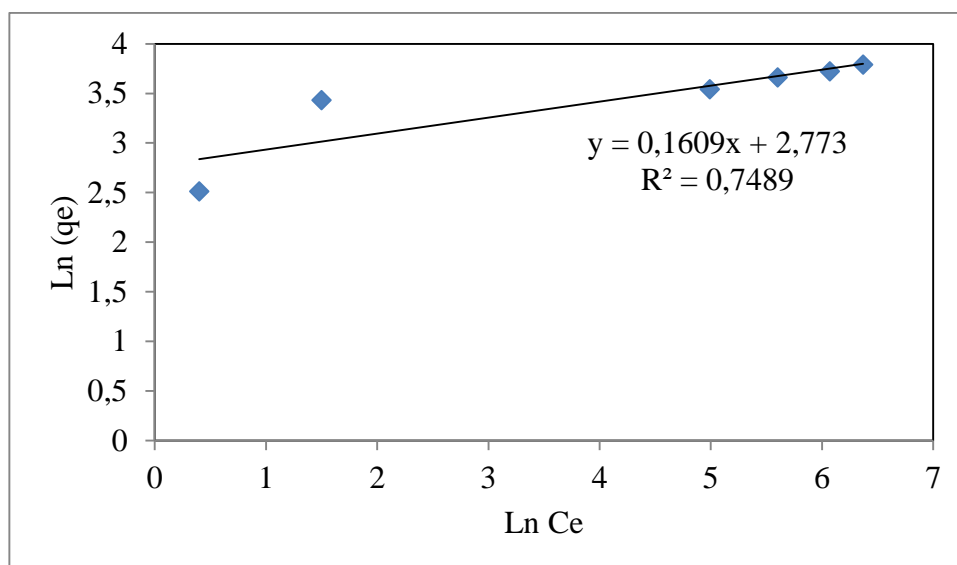


Figure IV.19 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de l'OM par charbon actif.

Les résultats obtenus montrent que les données expérimentales de cette recherche s'adaptent avec le modèle de Langmuir mieux qu'avec le modèle de Freundlich car le coefficient de corrélation de ce dernier est très petit.

L'équation du modèle de Langmuir nous permet de calculer la capacité maximale d'adsorption Q_{\max} et la constante K_L qui sont représentés dans le tableau IV.

Tableau IV.11 : Équation et paramètres de Langmuir pour l'adsorption de l'OM par charbon actif.

Adsorbat	Equation de Langmuir	R^2	Q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)
Orange de Métyle	$Y=0,022X+0,395$	0,990	45,45	0,056

Conclusion générale

Les colorants sont des produits colorés peut-être d'origine naturelle ou synthétique capable de teindre une substance d'une manière durable. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir, cires, matières plastiques, caoutchoucs et dans les industries alimentaires et cosmétiques. Ils sont difficilement dégradables par les microorganismes, toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, pour l'homme et les animaux. Ces colorants nécessitent des traitements par voie biologique ou physico-chimique.

Dans notre travail nous sommes intéressés à l'élimination du colorant OM (de formule brute $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ utilisé pour l'impression de la coloration des textiles) par adsorption sur charbon actif. L'adsorption par charbon actif est un processus physico-chimique très important pour la purification de l'eau et éliminer ce colorant.

Notre étude expérimentale consiste à déterminer l'effet de certains paramètres : le temps de contact, la quantité du charbon, la concentration du colorant, le pH et la température sur le procédé d'adsorption de l'OM. D'après les résultats obtenus on conclure que :

- ❖ Le taux d'élimination de l'orange de méthyle augmente avec le temps d'agitation. On trouve qu'un temps de quatre (4) heures est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.
- ❖ L'élimination de ce colorant augmente avec l'augmentation de la masse du charbon active introduite. Nous remarquons que de bon taux d'élimination est obtenu à partir d'une masse de charbon actif de 0,4 g.
- ❖ L'adsorption de l'orange de méthyle par le charbon actif est fortement affectée par le pH de la solution. Une valeur de taux d'élimination maximale correspond au pH acide (2) qui diminue au-delà de cette valeur jusqu'à pH = 11.
- ❖ L'adsorption de ce colorant influencé par la température du milieu. Le taux d'élimination de l'orange de méthyle augmente avec la température et prend une valeur maximale à 30°C, après il est diminué au-delà de cette valeur de température.
- ❖ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration.

- ❖ La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues s'adapte avec le modèle de Langmuir et pas avec le modèle de Freundlich car le coefficient de corrélation de ce dernier est très petit.

- [1] : A. Ammuri ; S. Hejiouej ; K. Ziat et M. Saidi, Dégradation photo-catalytique d'un colorant azoïque, orange de méthyle, par une suspension aqueuse de trioxyde de bismuth (photodegradation of methyl orange in solution in presence of bismuth trioxide), Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Maroc , 2014.
- [2] : Melle NAIT MERZOUG Nesrine, APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES, mémoire de magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, 2013/2014.
- [3] : Habiba BOUYARMANE, Etude des processus d'adsorption et de photodégradation des polluants organiques supportés sur les composites TiO₂-Apatite, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL FACULTÉ DES SCIENCES RABAT, 26 Juin 2014.
- [4] : Hayat Anouar, Abderrahim Elhourch, Kacem Elkacemi, and Abdelmajid Zouahri. Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre, Laboratory of analytical chemistry, Faculty of science, Rabat - Agdal, Mohamed V University Rabat, Morocco et laboratory of physical chemistry, National institute for Agricultural Research Rabat, Morocco, 2014.
- [5] : Hamza FERKOUS, Élimination des colorants azoïques Bleu Noir Naphtol dans l'Eau par Sonochimie et procédés Innovants d'oxydation, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2016.
- [6] : Mme BENOSMAN née BENGRIANE Asma, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane Bentonite, Mémoire de magister, UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID –TLEMCEM, 2011.
- [7] : Samira GUENDOZ, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, Thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2014.

- [8] : Madani Med amine, Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite), Mémoire de magister, Université Mohamed Khaider – Biskra, Juin 2014.
- [9] : Mr Lamri NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, Décembre 2010.
- [10] : LARBI Fatma, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister, Université d'Oran ES-SENIA, 10 Juin 2008.
- [11] : Mustafa DJEBBAR, Argile de Maghnia : Purification et adsorption de polluants, Thèse de Doctorat, Universités d'Oran, 2013/2014.
- [12] : Asmaa Bennani Karim, Badia Mounir, Mohsine Hachkar, Mina Bakasse et Abdelghani Yaacoubi, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l'argile de Safi, Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), 2010.
- [13] : GESMIA Souad, L'adsorption des colorants (Bleu de methylene et chrome III) sur la bentonite, Mémoire Master, Université Mohamed khider – Biskra, Juin 2015.
- [14] : GOUARIR Borhane, Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux, Mémoire de Magister, UNIVERSITE CONSTANTINE 1.
- [15] : MEROUANIA Djillali Redha, Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem, 03.11.2011.
- [16] : C.GHUILERMO, L'évolution de colorant, Laboratoire Pfizer Centre de recherche –BP 159 37401AMBOISE CEDEX, 1998.
- [17] : Yassine BENTAHAR, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences, 28/10/2016.

- [18] : BENAÏSSA Asma, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de Master, Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen – Algérie, 20/06/2012.
- [19] : ALIOUCHE Sihem, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister, UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE, 18/02/2007.
- [20] : Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, Dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), Revue des sciences de l'eau, 2011.
- [21] : Samiha HAMMAMI, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 06/04/2010.
- [22] : Nadjet HADJ SALAH, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, Thèse de Doctorat, l'Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine, 25/06/2012.
- [23] : BENDJELLOUL Meriem, Conception d'adsorption à propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis – Mostaganem, 24/05/2017.
- [24] : ALAOUNI Nadjette, Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel, Mémoire de Magister, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2009.

- [25] : CHEBLI Derradji, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, UNIVERSITE FERHAT ABBAS, 18/02/2012.
- [26] : DJEBRI Manel Yassine, Préparation de membranes chitosane/montmorillonite application à la rétention du vert de malachite, mémoire de Master, Université Abou Baker Belkhaïd-Tlemcen-, 25/06/2014.
- [27] : ZIDANI LEILA, Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalys-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés (POAs), Mémoire de Magister, UNIVERSITE DE BATNA.
- [28] : Emna ARREIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption des colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de STRASBOURG, 21/03/2011.
- [29] : Ines BOUAZIZ KARIME, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Université Toulouse, 09/09/2014.
- [30] : Dr. BESSEDIK Madani, Traitement de l'eau II, Université de Tlemcen.
- [31] : Bertrand SANCEY, Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abatement chimique et gain environnementale, Thèse de Doctorat, Université de FRANCHE-COMTE, 01/07/2011.
- [32] : Elodie Guivarch et Mehmet A. Oturan, Méthode de dépollution, 11/2014.
- [33] : Nouzha BOUZIANE, Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, Université mentouri de Constantine, mai 2007.
- [34] : CHERRAYE Ridha, Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master académique, Université Kasdi Merbah Ouargla, Juin 2012.

- [35] : Naima GHERBI, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse du Doctorat, Université, Décembre 2008.
- [36] : BOUACHERINE Souheila, Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia-Souk-Ahras, 2012-2013.
- [37] : Jean-Pierre WAUQUIER, Procédés de séparation, 2^{ème} édition TECHNIP 27 Rue Ginoux 75737 PARIS cedex 15,1998. P (540 ,545)
- [38] : Emilian Koller, Aide-mémoire Génie chimique, 3^{ème} édition L'usine nouvelle Dunod. P (398, 399, 400, 404, 405, 408)
- [39] : KANOURI Rima et LABIDE Abdelhamid, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah Ouargla ,2012-2013.
- [40] : S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales, Thèse de Doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26.
- [41] : C.AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de Doctorat, université de Toulouse, 2009 p 42.
- [42] : P.WUITHIER, Tome I, Le pétrole Raffinage et Génie chimique, 2^{ème} édition entièrement mise à jour, 1972. P(656-658)
- [43] : Birech Abir, Haffar Hadjer, Adsorption dynamique de Bleu de méthylène sur charbon actif commercial, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 30 /05/2016.
- [44] : DERROUECHE Née TOUILEB farida, Décoloration par adsorption des eaux résiduelles textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, université M'hamed Bougara Boumerdes, 2006/2007.

- [45] : Mehrdji HEMATTI, Cours l'adsorption industrielle, Ecole nationale supérieure des ingénieurs en arts chimiques et technologiques, institut nationale polytechnique de Toulouse, 19 mars 2007.
- [46] : S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus, mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.
- [47] : A.BOUCIF, ALLAM, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Durion et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, mémoire d'ingénieur d'état en chimie industrielle, école nationale supérieure polytechnique, 2008, p 13-14.
- [48] : BENAMRAOUI Faouzia, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus l'agriculture, Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Setif-1Ufas (Algérie), 2014.
- [49] : YAHIAOUI Nouara, Etude de l'adsorption des composes phenoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri TIZI OUZOU, Juillier 2012.
- [50] : Chouat M. laboubi F. Etude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [51] : N'guessan Joachim KROU, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse du Doctorat, Université de Toulouse, Mars 2010.
- [52] : KHAMLA Nassim, Couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc(II) chargée dans l'eau saumâtre, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider-Biskra, Juin 2015
- [53] : R.C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. Active Carbon, New York , (1988).
- [54] : R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste management, 27 (2007) 1129-1138

- [55] : Capacité du charbon actif à éliminer diverses substances hors de l'eau, Vivre naturel, 23 juillet 2012.
- [56] : ALA Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimique en milieu aqueux, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, Juin 2009.
- [57] : CHENINE Mouad, Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant), Mémoire De Master Académique, université Kasdi Merbah Ouargla, Juin 2012.
- [58] : Grah Patrick ATHEBA, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Thèse du Doctorat, Université Paul Verlaine Metz ,Décembre 2009.
- [59] : Nabil ETTLILI, Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en postcombustion, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des industries chimiques, Avril 2008.
- [60] : SAKHER Chaima, préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative, mémoire de magister, Université Larbi Tébessi-Tébessa, mai 2016.
- [61] : Nicolas KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de composés organiques volatils et des procédés de catalyse dans l'eau, Thèse de Doctorat ; Université D'Artois, Avril 2010.
- [62] : Mohammed Abdelbassat SLASLI, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de Doctorat, UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL, Décembre 2002.
- [63] : Erneste de la Terre Chauvin, préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés, Thèse doctorat, Université Catholique de Louvain, Janvier 2015.

- [64] : http://www.memoireonline.com/11/13/7701/m_L-utilisation-industrielle-du-charbonactif4.html 18/024/2015 21:47
- [65] : DJIDEL Tadjia, Etude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur rejets industrielles, Mémoire de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Med BOUDIAF d'Oran, Avril 2011.
- [66] : L. D Benefield, J.F. Judkins, B. L. Weand, Prendice Hall Inc, Englewood Cliff (N.J) 07632, 510, 1982.
- [67] : Noureddine BARAKA, étude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micro-polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif, Mémoire online, Université Ibn zohr Agadir, 2004.
- [68] : Julien Omlin et Lydie Chesaux, Évaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, École polytechnique fédérale de Lausanne, mai 2010.
- [69] : Hassen TRABELSI, Étude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de doctorat, Université de Monastir, délivré par la Faculté des Sciences de Monastir, juin 2014.
- [70] : Sabah Elbariji, Maria Elamine, Habiba Eljazouli, Hassan Kabli, Abdellah Lacherai, Abdallah Albourine, Traitement et valorisation des sous-produits des bois. Application à l'élimination des colorants industriels, Université Ibn Zohr, mai 2006.
- [71] : Marcel LECOMTE, Colorants histologiques divers, Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.
- [72] : JEILIN SA, Orange de méthyle, fiche de données de sécurité, Décembre 2010.
- [73] : Orange de méthyle, Centre Anti-Poison pour le Québec.

[74] : TERMOUL Mourad, préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu de méthylène, phénol et 4-chlorophénol, Mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2005/2006.

[75] : M^{lle} BELAYACHI Hanane, Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solutions simples et binaires, Mémoire de magister, Université de Mostaganem, 2008/2009.