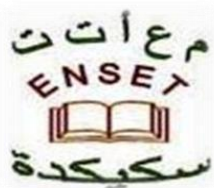


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Ecole normale supérieure d'Enseignement technologique - Skikda-



Département de physique et Chimie

Mémoire

Présente en vue de l'obtention du diplôme de :

PROFESSEUR DE L'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE

Présenté par :

M^{elle} Belkahla Soundes

M^{elle} Bourahla Hassna

THEME

***ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ETHYLE VIOLET PAR
ADSORPTION SUR LE CHARBON ACTIF PREPARE A PARTIR DE
LA POUDRE DE CONE DE PIN***

Soutenu le : 25/06/2024

Devant le jury :

Dr. K. CHEBAH	MCB	ENSET de Skikda	Président
Dr. A. A. YAHIAOUI	MCA	ENSET de Skikda	Encadrant
Dr. A. BABOURI	PROF	ENSET de Skikda	Examineur
Dr. W. BOUFES	MCB	ENSET de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2023-2024



À l'heure de clôturer ce chapitre important de ma vie, je dédie ce travail à ceux qui m'ont soutenu tout au long de cette aventure. Leur appui constant a été une source de motivation et d'inspiration.

À mon cher père, pour avoir toujours été là pour moi, pour tes sacrifices et ton amour inconditionnel. Ton soutien moral et ta présence rassurante ont été essentiels à mon succès. Ce mémoire te revient de droit, car sans toi, je n'aurais pas pu arriver jusque-là.

À ma merveilleuse mère, aucun mot ne saurait capturer la profondeur de l'amour et de l'affection que je ressens pour toi. Tu es bien plus qu'une mère, tu es mon phare de générosité et mon exemple de dévouement. Ta tendresse où tu as été là pour moi, sans jamais faillir. Merci pour ta présence rassurante et pour tous ces instants où ton amour inconditionnel a été ma grande force.

À ma douce Bouchra, « My sweet doctor » ta présence est un précieux cadeau qui inonde ma vie de joie et de tendresse, tes sourires étincelants illuminent notre foyer et ton innocence m'apprend chaque jour la beauté de la simplicité et la pureté de l'amour. Je te souhaite de tout cœur la réussite au concours de résidant, que tu sois toujours entourée de bonheur.

À mon cher petit ingénieur Ahmed Yacine, pour ta joie de vivre contagieuse, ta curiosité insatiable et ton esprit courageux. Ta présence dans ma vie est une source constante de bonheur et d'inspiration. Merci pour tes encouragements et ton soutien inébranlable. Je te souhaite les meilleurs vœux pour un avenir brillant et plein de succès.

À mon grand-frère Azzeddine Meskache, merci d'avoir partagé mes joies et mes peines, de m'avoir poussé à donner le meilleur de moi-même et de m'avoir accompagné depuis l'enfance dans tous les moments ; Que dieu le préserve de tout mal.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à notre professeur "**Mezghache Hamid**" pour m'avoir guidé dans le choix de ce spécialiste. Merci infiniment, que Dieu vous bénisse et vous accorde une santé parfaite.

À ma famille, mes proches et ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

À mes amis qui ont rendu mes années d'études inoubliables et qui ont toujours cru en moi.

Merci à tous.



Dédicace

En tout premier lieu, je remercie ALLAH pour tout... Je dédie ce modeste travail :

À ma Reine, ma source de joie et de lumière... À toi, ma jolie maman qui n'a pas pu voir mon travail, je t'aime.

Je ne pourrai jamais trouver les mots pour exprimer à quel point je suis reconnaissant envers mon père, qui, depuis mon enfance, a illuminé mon chemin vers le succès avec son amour, sa tendresse et ses sacrifices.

À ma seule sœur Khouloud Qui m'a toujours aidé, soutenu et encouragé tout au long de mes études et de ma vie.

À mes très chères frères Mohamed Saleh et Abdeallah Lokman.

À nos petits anges Ilef et Israa.

À ma meilleure amie Rania, ma sœur de cœur, qui a toujours été à mes côtés.

Et je n'oublie pas bien sûr mes amies : Assila, Zahra, Maissa, Malek et Rayen pour leur compréhension, patience, amitié et aide.

À mon binôme Hassna et tous mes collègues de promo 2024 physique, sur toutes mes chéries : Rayen, Maroua, Nisseem, Hiba, Malek et Zayneb.

Enfin, à toutes les personnes qui ont participées de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Belkahla soundes

Remerciements

Nous exprimons notre gratitude envers **ALLAH**, tout-puissant, pour la patience, la santé, la volonté et l'assistance qu'il nous a apportées tout au long de ces années d'études et de toutes les épreuves de la vie.

Sans l'aide et l'encadrement du **Dr YAHIAOUI AHMED ABDERRAHIM** et **Dr ALA ABDE ASSAMED**, et **Dr YAZID MAMERI** ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu être réalisé. Nous lui sommes reconnaissants pour la qualité de son encadrement exceptionnel, sa patience, sa disponibilité et sa gentillesse, ainsi que pour nous avoir suivis et conseillés tout au long de la réalisation de ce mémoire. Nous vous adressons ici notre respectueuse considération et notre admiration sincère pour toutes vos compétences scientifiques.

Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude et notre sincère remerciement envers toutes les ingénieures et les travailleurs sans exception qui travaillent au laboratoire de **l'ENSET**, en particulier à **Mlle SOUMIA** et **M. MOUHAMED**, en particulier pour leur assistance constante et efficace Sans oublier **M Aziz** de l'administration.

Nos remerciements **Dr CHEBAH KAOUTHER** d'avoir accepté de diriger notre jury ,Nous exprimons également notre gratitude envers les membres du jury pour leur engagement à juger ce travail modeste.

N'oublions pas nos Parents chers et tous nos camarades de la promo 2024 qui nous ont toujours soutenus.

Je remercie également tout l'équipe pédagogique de l'école supérieure d'enseignement Skikda, en particulier le responsable de spécialité, **M BOUBEKRI HANI**

Merci à tous.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1- Introduction	3
I.2. Les colorants textiles.....	4
I.2.1. Généralités.....	4
I.2.2. Définition et structure.....	4
I.2.2.1. Les différents types de chromophore.....	5
I.2.3. Classification des colorants textiles	7
I.2.3.1. Classification Chimique.....	8
I.2.3.2. Classification Tincotoriale.....	9
I.3. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	13
I.3.1. Les dangers des rejets textiles.....	13
I.3.1.1. Les dangers évidents.....	13
I.3.1.2. Les dangers à long terme.....	14
I.3.2. Traitements des colorants.....	15
I.3.2.1. Traitement Physique.....	16
I. 3.2.2. Traitement Chimique.....	16
I.3.2.3. Biologique.....	16
I.4.Procédés d'élimination des colorants.....	17
I.4.1.Définition d'adsorption	17
I.4.2.Différents types d'adsorption.....	18
I.4.2.1. L'adsorption physique	18
I.4.2.2. L'adsorption chimique.....	18
I.4.3.Capacité d'adsorption	19
I.4.4.Paramètres influençant l'adsorption.....	20
I.4.4.1.Effet de la nature de l'adsorbat.....	20

I.4.4.2- Effet de la nature de l'adsorbant.....	20
I.4.4.3. Surface spécifique.....	20
I.4.4.4. Température.....	21
I.4.4.5. pH.....	21
I.4.4.6. Concentration de l'adsorbat et la polarité.....	21
I.4.4.7.Structure moléculaire de l'adsorba.....	21
I.4.4.8.Masse moléculaire de l'adsorbat.....	22
I.4.5. Cinétique de l'adsorption.....	22
I.4.6. Les isothermes d'adsorption.....	23
I.4.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	24
I.4.6.2.Modèles d'isothermes	25
I.5.Différents types d'adsorbants.....	28
I.5.1. Charbon actif	29
I.5.1.2. L'origine des charbons actifs.....	29
I.5.2. Préparation du charbon actif	30
I.5.2.1. Activation.....	30
I.5.2.2. Carbonisation.....	32
I.5.3. Les différentes formes du charbon actif.....	32
I.5.4. Structure du charbon actif.....	35

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Choix du colorant.....	42
II.2 Choix du charbon.....	44
II.2.1. Taxonomie.....	45
II.3. Produits chimiques et matériels utilisés.....	46
II.4. Préparation des solutions.....	47
II.5. Préparation du Charbon Actif en Poudre.....	47
II.6. Dispositif expérimental.....	48

II.6.1. Essais d'adsorption.....	48
II.7. Mode d'analyse.....	49
II.7.1. pH métrie.....	49
II.7.2. Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	49
II.7.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	49
II.7.4. Etalonnage.....	49
II.8. Modélisation par les plans d'expériences de TAGUCHI.....	50
II.8.1 Choix du plan d'expérience.....	50
II.8.2. Plan d'expériences par la méthode TAGUCHI.....	51
 CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
III.1. Introduction.....	53
III.2. Etude spectrale du colorant.....	53
III.3. Analyse par FTIR de la poudre de cône de pin.....	55
III.4. Détermination du pH _{PZC} du Charbon Actif en Poudre.....	56
III.5. Etude du temps de contact.....	57
III.6. Influence de paramètres sur l'adsorption.....	58
III.6.1. Influence de la concentration initiale du colorant.....	58
III.6.2. Influence du pH.....	59
III.6.3. Influence de la température.....	60
III.6.4. Influence du rapport S/L (dose d'adsorbant).....	61
III.7. Ordre de la cinétique d'adsorption.....	62
III.8. Etude des isothermes d'adsorptions.....	65
III.9. Modèle expérimental de TAGUCHI et analyse statistique....	68
CONCLUSION GENERALE.....	73

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Tableau I-1</i> : Classement par intensité croissante des principaux groupes chromophores et auxochromes.....	06
<i>Tableau I-2</i> : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques (O'NEILL <i>et al.</i> , 1999 ; AZBAR <i>et al.</i> , 2004).....	15
<i>Tableau I.3</i> : La différence entre adsorption physique et adsorption chimique.....	19
<i>Tableau I.4</i> : Les avantages et les inconvénients sont présentés.....	35

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Tableau II.1</i> : Caractéristiques physicochimiques de l'éthyle violet.....	43
<i>Tableau II.2</i> : classification botanique et chimique.....	45
<i>Tableau II.3</i> : Paramètres et niveaux du processus expérimental.....	51

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<i>Tableau III.1</i> : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre.....	64
<i>Tableau III.2</i> : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre.....	65
<i>Tableau III.3</i> : Modèles théoriques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption...	67
<i>Tableau III.4</i> : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le Charbon Actif en Poudre.....	67
<i>Tableau III.5</i> : Matrice expérimentale, réponses et rapport S/B.....	69
<i>Tableau III.6</i> : Réponses pour les rapports signal/bruit.....	69

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<i>Figure I.1:</i> Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.....	18
<i>Figure I.2:</i> Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau. Microporeux, d'après Crini et Badot, 2010.....	22
<i>Figure I.3:</i> classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses.....	24
<i>Figure I.4 :</i> Les étapes d'activation d'un Charbon.....	32
<i>Figure I.5 :</i> Charbon Actif en Grain (CAG).....	33
<i>Figure I.6 :</i> Charbon Actif en tissu (CAT).....	34
<i>Figure I.7:</i> Charbon Actif en Poudre (CAP).....	34
<i>Figure I.9</i> La structure du charbon actif.....	36

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

<i>Figure II.1 :</i> Les cônes de pin recueillis en octobre 2023 dans la wilaya de Skikda.....	44
<i>Figure II.2 :</i> Différentes étapes pour la préparation du Charbon Actif en Poudre.....	48
<i>Figure II.3 :</i> Courbe d'étalonnage de l'éthyle violet.....	50

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

<i>Figure III.1 :</i> Spectre UV-Vis de l'Ethyle Violet en solution aqueuse.....	54
<i>Figure III.2 :</i> Spectre FTIR de la poudre du cône de pin.....	54
<i>Figure III.3 :</i> Ph _(PZC) du Charbon Actif en Poudre utilisé.....	56
<i>Figure III.4:</i> Cinétique d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le Charbon Actif en Poudre. [EV] = 25 ppm ; r = 1g/l ; T° = 22°C ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.....	57
<i>Figure III.5 :</i> Influence de la concentration initiale d'éthyle violet sur sa rétention par le Charbon Actif en Poudre, r = 1g/l ; T° = 23°C ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.....	58
<i>Figure III.6 :</i> Influence du pH sur la rétention d'éthyle violet par le Charbon Actif en Poudre, [EV] = 5 ppm ; T° = 23°C ; V _{ag} = 250 tours/min ; r = 1g/l.....	59

Figure III.7 : Influence de la température sur la rétention de l'Ethyle Violet par le Charbon Actif en Poudre [EV] = 15 ppm ; r = 1g/l ; r = 1g/l ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.....	60
Figure III.8 : Influence du rapport S/L (masse d'adsorbant) sur la rétention de l'Ethyle Violet par le Charbon Actif en Poudre. [EV] = 15 ppm ; T° = 22°C ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.	61
Figure III.9 : Rétention de l'Ethyle violet sur le Charbon Actif en Poudre : cinétique du 1 ^{er} ordre T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.....	62
Figure III.10 : Rétention de l'Ethyle violet sur le Charbon Actif en Poudre : cinétique du 2 ^{ème} ordre T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min.....	63
Figure III.11 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de l'Ethyle Violet, sur le Charbon Actif en Poudre Conditions : T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min..	64
Figure III.12 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption de l'Ethyle Violet, sur le Charbon Actif en Poudre Conditions : T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V _{ag} = 250 tours/min..	66
Figure III.13 : le rapport signal/bruit pour différents paramètres opérationnels.....	66

Abréviations et symboles

- A : Absorbance (cm^{-1}),
a : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg),
b : bruit ,
 C_0 : Concentration initiale en substrat (ppm),
 C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (ppm),
 C_t : Concentration du colorant à l'instant t du processus d'adsorption (ppm),
CA: charbon actif,
D.O : Densité optique (cm^{-1}),
EV : éthyle violet,
k : représente la constante de vitesse (min^{-1}),
 k_f : Constante de la relation de Freundlich,
 k_{E-L} : Constante d'équilibre d'adsorption d'Elovitch (l/mol),
 k_{D-B} : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ($\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$),
 k_{Tem} : Constante d'adsorption adsorbant-adsorbant de Temkin,
 k_{pl} : Constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),
 $m_{\text{adsorbant}}$: Masse du support (g),
min : Minute,
M : Molarité (mole / Litre),
 n_f : Coefficient de l'équation de Freundlich,
n : Ordre de la réaction,
nm : nanomètre,
pH : Potentiel d'hydrogène,
 q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
 q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g),
r : Concentration massique du support (g/l),
 R^2 : Coefficient de corrélation ,
s :signal ,
t : temps (min),
T : Température ($^{\circ}\text{C}$),
V : Volume de la solution (substrat) (litre),

V_{ag} : Vitesse d'agitation (tours/min),

ϵ_{max} : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm),

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption (kj/mg) de Temkin,

Introduction générale

Introduction

L'industrie textile, si appréciée pour ses créations colorées et variées, cache un revers sombre. La teinture des tissus, processus essentiel, s'avère être une source majeure de pollution de l'eau et de l'environnement. Les colorants textiles, ces substances chimiques qui donnent vie aux vêtements, se révèlent être des acteurs néfastes pour les écosystèmes aquatiques et terrestres. Leur rejet non maîtrisé dans les rivières et les océans entraîne une contamination aux conséquences graves et durables.

Les colorants sont des substances organiques employées dans divers secteurs tels que la papeterie, les cosmétiques, l'agroalimentaire, les textiles, l'agriculture, les produits pharmaceutiques ainsi que dans les tests médicaux. Différents types de colorants présentent des propriétés toxiques et mutagènes, et sont difficiles à brûler. L'éthyle violet (EV), un colorant triphénylméthane, est l'un des colorants synthétiques les plus couramment utilisés comme additif alimentaire, parasiticide ou agent antibactérien. En cas d'ingestion, il est dangereux et peut causer des dommages oculaires graves. Il présente également une grande toxicité pour les organismes aquatiques et a des conséquences néfastes à long terme.

L'élimination de ce colorant dans les rejets industriels présente un intérêt majeur et, comme tous les polluants dangereux, les effluents colorés doivent être traités de manière adéquate avant de les rejeter dans la nature afin de réduire les risques de préjudice à la santé humaine, à la faune et à la flore. Une grande diversité de méthodes physico-chimiques et biologiques a été mise au point. La coagulation, la floculation, l'oxydation chimique et électrochimique, la filtration membranaire et l'osmose inverse sont parmi les phénomènes mentionnés. Parmi les autres, l'adsorption s'est avérée être efficace, facile à mettre en place et abordable.

Toutefois, le Charbon Actif est largement employé en tant qu'adsorbant en raison de ses propriétés d'adsorption attrayantes, de sa structure poreuse très importante, de sa surface spécifique élevée et de sa capacité d'adsorption des substances organiques. L'objectif de cette étude consiste à évaluer l'efficacité du processus d'adsorption en utilisant un support naturel d'origine végétale (Bio Adsorbant), à savoir la Poudre du Charbon Actif provenant des cônes de pins pour la rétention d'un colorant éthyle violet. L'impact de différents facteurs sera pris en compte.

Les résultats sont influencés par la concentration, la masse du support, la température et l'influence du pH.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, une recherche bibliographique est présentée sur les colorants, le processus d'adsorption et les diverses catégories de charbon actif.

Le deuxième chapitre présente les outils d'analyse et toutes les techniques expérimentales utilisées lors de cette étude.

Les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion sont exposés dans le dernier chapitre. Ce chapitre inclut également l'utilisation des plans d'expériences, qui s'avèrent cruciaux pour optimiser les procédés de traitement des effluents colorés. Après ces travaux, une conclusion globale est exposée.

CHAPITRE I

Synthese bibliographique

I.1. Généralités sur l'Histoire et l'Impact des Colorants

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure, depuis 2600 ans avant J.-C. ; peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales [1].

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malarique, etc.) [2].

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

En somme, les colorants jouent un rôle essentiel dans la création, la conception et la fonctionnalité de nombreux produits, et leur utilisation a évolué au fil de l'histoire pour répondre aux besoins variés de la société.

Par coïncidence, en 1856, le jeune chimiste anglais William Perkin a découvert le premier colorant synthétique pendant ses vacances de Pâques. En tentant de synthétiser la quinine, il a oxydé la N-Allyl toluidine, espérant obtenir la quinine, mais l'expérience a échoué. Cependant, en rinçant son flacon, il a remarqué que le solide résultant produisait une solution pourpre intense dans l'alcool. Il a nommé cette substance mauvéine ou pourpre d'aniline. Cette découverte a révolutionné les industries textile et chimique en offrant une alternative aux colorants naturels coûteux et difficiles à obtenir [3].

Les colorants synthétiques, omniprésents dans notre vie quotidienne, forment un vaste ensemble de composés chimiques organiques. La production mondiale atteint 800 000 tonnes par an, dont 140 000 tonnes sont rejetées dans l'environnement lors des étapes d'application et de fabrication, d'après Zollinger (1987) et Cooper (1995) [4]. Ces rejets, comprenant surfactants, biocides, suspensions solides, agents de dispersion, mouillants,

Colorants et traces de métaux, sont nocifs pour la plupart des organismes vivants. La complexité de leur composition rend difficile, voire quasiment impossible, l'atteinte de niveaux de pollution conformes aux normes environnementales, même après traitement par des méthodes traditionnelles [5].

I.2. Les colorants textiles

I.2.1. Généralités

Les colorants synthétiques doivent posséder deux propriétés essentielles : une couleur propre et la capacité de teindre les fibres textiles. Cette dernière propriété, appelée affinité tinctoriale, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de garantir la durabilité des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués. Ces critères sont la résistance à l'abrasion, la stabilité photolytique des couleurs, la résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes [6].

Les colorants organiques qui ont un caractère acide ou basique marqué sont particulièrement bien fixés sur les fibres. Cette affinité élevée est une caractéristique propre aux colorants organiques, et elle est responsable de leur persistance dans l'environnement. En effet, les colorants organiques sont peu biodégradables, ce qui signifie qu'ils mettent longtemps à se décomposer naturellement (PAGGA et BROWN, 1986) [7].

Les matières colorantes absorbent la lumière visible (entre 380 et 750 nm). Cette absorption est due à la présence de groupes d'atomes appelés chromophores. La couleur de la matière colorante est déterminée par la longueur d'onde de la lumière absorbée. Plus le chromophore est facilement excité, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes, appelés auxochromes, peuvent modifier la couleur de la matière colorante [8].

I.2.2. Définitions et structures

Les chromophores en grec " $\chi\rho\omega\mu\alpha$ " signifie « je porte la couleur » sont des ensembles aromatiques (électrons π délocalisés), conjugués (liaisons π), en doublets non liants (électrons n) ou en complexes de métaux de transition. Les colorants varient les uns des autres en fonction des ensembles d'orbitales moléculaires [9]. Les transitions possibles après l'absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie spécifiques à chaque molécule sont appelées coloration (CAPON et al., 1999) [10].

I.2.2.1. Les différents types de chromophores

- Un chromophore qualifié de radical, c'est -à- dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée (un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit, par exemple).
- Un chromophore bi-radical, il s'agit de deux atomes non saturés, par exemple le groupe azoïque découvert par Witt, $-N=N-$ où chaque atome d'azote n'a que sept électrons autour de lui.
- Un chromophore ionique, par exemple dans le triphényl méthyle : $(C_6H_5)_3C^+$ dans lequel le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé.
- Un chromophore bi- polaire, où un atome est plus électronégatif que l'autre, comme le groupe carbonyle $C = O$ du fait que la double liaison est plus attirée par l'oxygène.

On a développé progressivement la théorie qui relie la composition chimique d'une molécule à sa couleur, chaque théorie nous permettant ainsi de nous rapprocher progressivement d'une théorie plus précise.

Les colorants sont en général composés d'un mélange de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, pérylène, etc.). L'augmentation du nombre de noyaux aromatiques entraîne une augmentation de la conjugaison des doubles liaisons et une expansion du système conjugué. La diminution de l'énergie des liaisons π entraîne une augmentation de l'activité des électrons π ou n , ce qui entraîne un déplacement vers les longueurs d'onde élevées. De la même manière, lorsque l'on place un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, etc.) sur un système aromatique conjugué, ce groupe se lie à la conjugaison du système π , ce qui entraîne une absorption dans les longueurs d'onde élevées et la création de couleurs plus sombres [11].

▪ Groupes chromophores

- Azo (-N=N-) : les colorants azoïques sont les colorants les plus courants. Ils sont généralement jaunes, oranges ou rouges.
- Nitro (-NO₂ ou =NO-OH) : Les colorants Nitro sont généralement jaunes, oranges ou rouges.
- Nitroso (-NO ou -N-OH) : les colorants nitroso sont généralement jaunes ou oranges.
- Vinyl (-C=C-) : les colorants vinyliques sont généralement jaunes ou oranges.
- Carbonyl (=C=O) : Les colorants carbonylés sont généralement jaunes, oranges ou rouges.
- Sulfure (>C=S) : les colorants sulfurés sont généralement jaunes ou oranges [12].

▪ Groupes auxochromes

- Amino (-NH₂) : les groupes Amino sont des groupes donneurs d'électrons. Ils déplacent l'absorption vers les longues longueurs d'onde, ce qui donne des couleurs plus foncées.
- Méthylamino (-NHCH₃) : les groupes Méthylamino sont des groupes donneurs d'électrons. Ils ont un effet similaire aux groupes Amino.
- Diméthylamino (-N(CH₃)₂) : les groupes Diméthylamino sont des groupes donneurs d'électrons. Ils ont un effet similaire aux groupes Amino et Méthylamino.
- Hydroxyl (-HO) : les groupes hydroxyle sont des groupes donneurs d'électrons. Ils ont un effet similaire aux groupes Amino.
- Alkoxy (-OR) : les groupes Alkoxy sont des groupes donneurs d'électrons. Ils ont un effet similaire aux groupes Amino [13].

Les différents types de chromophores et auxochromes sont répertoriés dans le tableau I-1

Tableau I-1 : Classement par intensité croissante des principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (NO- ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (HO-)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)

I.2.3. Classification des colorants textiles

La terminologie utilisée pour les colorants organiques est complexe et non conventionnelle. Deux grandes catégories sont envisageables [14] :

- Classification chimique par composition : les colorants sont classés en fonction de la nature de leurs chromophores, c'est-à-dire des groupes d'atomes qui sont responsables de leur couleur.
- Groupement par technologie d'application : les colorants sont classés en fonction de leur application sur les supports.

En général, les noms commerciaux des colorants organiques sont constitués de deux parties :

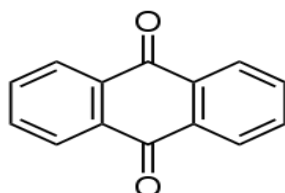
- Une information descriptive, qui évoque la couleur, l'utilisation principale ou le nom de l'inventeur du colorant.
- Un indicateur chiffré ou alphanumérique, qui détermine la couleur ou certaines caractéristiques du colorant, telles que la résistance à la lumière ou à différents agents.

I.2.3.1. Classification Chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [15] :

- **Les colorants anthraquinoniques**

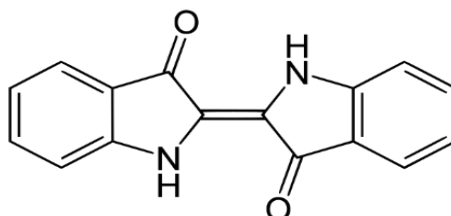
D'un point de vue commercial, les colorants anthraquinoniques occupent la première place après les colorants azoïques. Selon leur formule générale, dérivée de l'anthracène, le chromophore est un noyau quinonique qui peut être attaché à des groupes hydroxyles ou amino ; utilisation dans le domaine de la teinte textile.



Anthracene-9,10-dione

▪ Les colorants indigoïdes

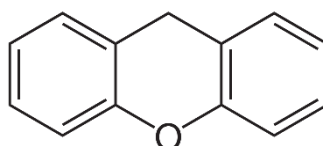
Les colorants indigoïdes sont appelés de cette manière en référence à l'indigo dont ils proviennent, la première synthèse ayant été réalisée par Adof Von Baeyer en 1882[16]. Ainsi, les séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo produisent de grands effets hypsochromes avec des couleurs allant de l'orange au turquoise. Utilisés sur les fibres (Neylon, soie, laine et coton) à l'aide d'une méthode de cuve.



Indigo

▪ Les colorants xanthènes

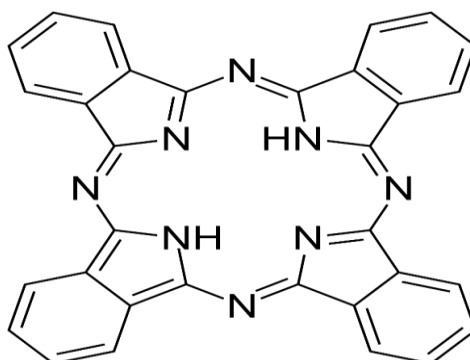
Les colorants xanthènes, dont la fluorescéine est le composé le plus connu, sont très fluorescents. Particulièrement peu employés comme teinture, ils sont largement utilisés comme marque lors d'accidents maritimes ou comme indicateurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rivière, etc.



Xanthène

▪ Les phtalocyanines

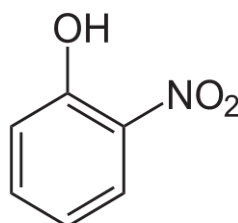
La structure complexe des phtalocyanines repose sur l'atome central de cuivre. Ce groupe de colorants est produit par réaction du dicyanobenzène avec un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



Phtalocyanine

- **Les colorants nitrés et nitrosés**

La classe des colorants nitrés et nitrosés est très restreinte en nombre et relativement ancienne. Actuellement, ils sont encore employés en raison de leur prix très abordable en raison de leur structure moléculaire simple, caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



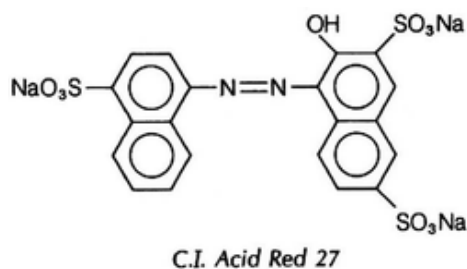
2-nitrophenol

I.2.3.2. Classification Tinctoriale

Les colorants sont souvent classés chimiquement par les fabricants, tandis que les teinturiers privilégient la classification par domaines d'application. Il s'agit d'une information essentielle concernant la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de la fixation. La résistance de la fixation varie en fonction du type de liaison entre le colorant et le substrat, qui peut être ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Ce sont les auxochromes qui définissent les différentes catégories tinctoriales.

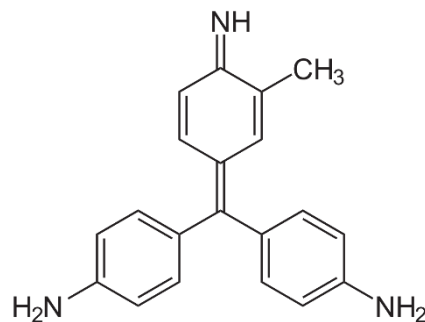
- **Les colorants acides ou anioniques**

La solubilité de ces groupes sulfonates ou carboxylates est due à leur capacité à teindre les fibres animales (comme la laine et la soie) ainsi que certaines fibres acryliques modifiées (comme le nylon et le polyamide) en utilisant un bain légèrement acide. Selon ABDESSEMED A (2009) [8], l'affinité colorant-fibre résulte des interactions ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.



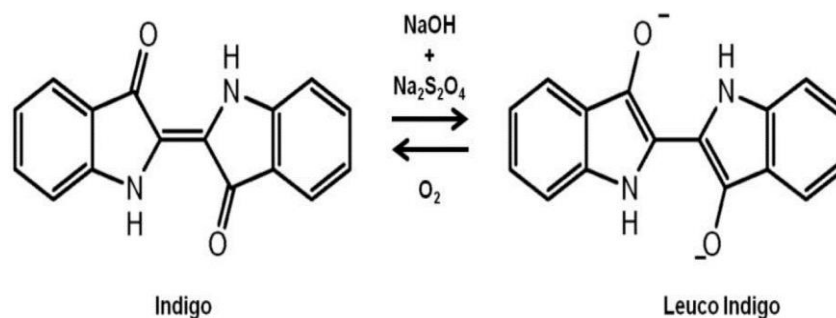
▪ Les colorants basiques ou cationiques

Ces sels d'amines organiques présentent une solubilité élevée dans l'eau. Ce sont les sites cationiques des colorants qui sont liés aux sites anioniques des fibres. Ces colorants, qui étaient en train de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ont récemment été repris avec l'émergence des fibres acryliques, sur lesquelles ils offrent des nuances très intenses et très résistantes [BASIBUYUK et FORESTER, 1997], [CHUNG et al, 1992] [17].



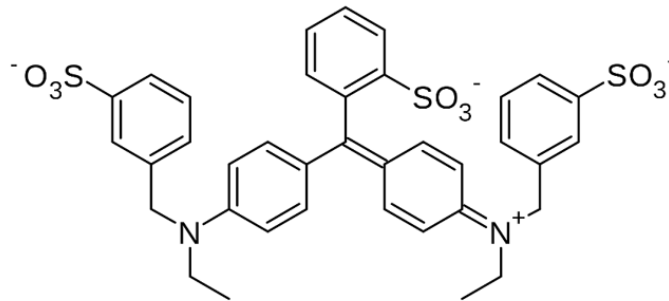
▪ Les colorants de cuve

Les colorants pour cuves sont des composés qui ne se dissocient pas dans l'eau, qui sont convertis en une forme soluble appelée leuco-dérivé, puis appliqués sur la fibre. En fin de teinture, le leuco-dérivé est réoxydé en une forme insoluble qui se fixe à la fibre. Leur résistance à la décoloration, au lavage et aux rayons solaires est une caractéristique de ces colorants, qui sont couramment employés sur des textiles en fibres cellulosiques comme le coton, le lin, la rayonne et le denim. L'indigo est un colorant de cuve qui est utilisé pour faire du denim. [ABRAHAM et al, 2003] et [MILLS et al, 1998] [18].



- **Les colorants directs**

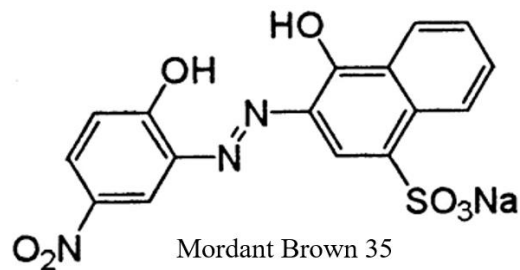
Ils ont la capacité de générer des charges positives ou négatives que les charges des fibres attirent électro statiquement. Selon ABDESSEMED A (2009) [8], ils se caractérisent par leur préférence pour les fibres cellulosiques sans avoir besoin de mordant, en raison de la structure plane de leur molécule.



Exemple du colorant direct le bleu brillant FCF

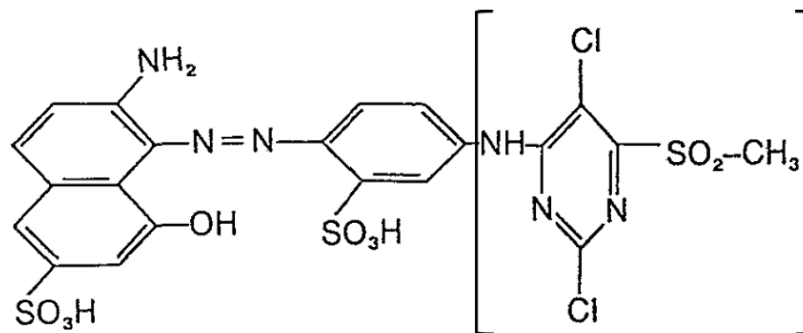
- **Les colorants à mordants**

Les colorants mordants sont des colorants qui renferment habituellement un ligand fonctionnel qui réagit fortement avec un sel métallique, comme l'aluminium, le chrome, le cobalt, le cuivre, le nickel ou le fer. Cette réaction crée un complexe coloré qui s'adhère à la fibre textile.



▪ Les colorants réactifs

La majorité des colorants réactifs contiennent des groupes chromophores des familles azoïque, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur nom est lié à la présence d'une réactivité chimique de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente solide avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau et sont de plus en plus couramment employés dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

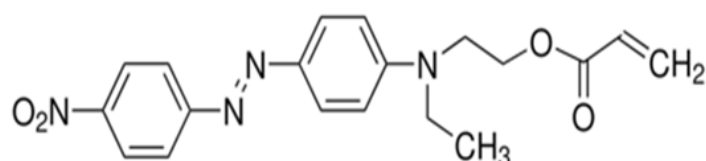


▪ Les colorants développés ou azoïques insolubles

On forme directement ces colorants sur la fibre. Lors d'une première étape, on applique une solution de naphthol ou de copulant sur le support textile. Ensuite, on traite les précurseurs de la molécule qui sont assez petits pour se diffuser dans les pores et les fibres avec une solution de sel de diazonium, ce qui provoque immédiatement la formation du colorant azoïque [ABDESSEMED A, 2009][8].

▪ Les colorants dispersés

Ces colorants ont un faible pouvoir de solubilité dans l'eau et sont utilisés sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Lors d'une teinture à haute température, ils peuvent se diffuser dans les fibres synthétiques et s'y fixer [ADEDAYO et al, 2004][19].



Le rouge Dispersé 1 est un colorant Dispersé rouge utilisé pour teindre le polyester

- **Les colorants au soufre**

Les colorants à base de soufre ne peuvent pas être dissous dans l'eau, mais ils peuvent être utilisés sous forme d'un dérivé soluble après réduction avec du soufre. Par la suite, ils sont réintégrés dans la fibre à leur état insoluble. En général, on utilise des colorants au soufre sur le coton afin de créer des teintes foncées économiques, avec une solidité au lavage et à la lumière allant de moyenne à bonne.

I.3. Nécessité de traiter les effluents textiles

I.3.1. Les dangers des rejets textiles

I.3.1.1. Les dangers évidents

- **Eutrophisation**

Dans l'environnement naturel, il est possible de rejeter différents ions, comme le phosphate qui sert de détergent lors du processus d'ennoblissement (YUSUFFET SONIBARE, 2004) [20] et le nitrate libéré par les microorganismes lors de leur action sur les colorants (KAUSHIK et al., 2010) [21]. Lorsque ces ions minéraux sont introduits de manière excessive, ils peuvent être nocifs pour la vie aquatique, mettre en péril la production d'eau potable et accélérer la prolifération anarchique des plantes aquatiques. Ceci entraîne une diminution de l'oxygène en empêchant la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation**

En cas de rejets ponctuels de charges importantes de matière organique dans l'environnement, les mécanismes naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation d'oxygène par les bactéries. MANAHAN (1994) [22] affirme que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes est assez importante pour épuiser l'oxygène présent dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur**

Dans les cours d'eau, l'accumulation de matières organiques entraîne la formation de goûts désagréables, la prolifération bactérienne, des odeurs désagréables et des colorations inhabituelles. Selon les recherches de WILLMOTT et al. (1998) [23], il a été estimé que

l'œil humain peut détecter une coloration à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Outre le côté inesthétique, les colorants ont la capacité de bloquer la lumière dans l'eau, ce qui perturbe la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.3.1.2. Les dangers à long terme

▪ La durabilité

Selon PAGGA et BROWN (1986) [7], les colorants organiques synthétiques se distinguent par leur grande résistance à la dégradation biologique naturelle. Leur réactivité chimique est étroitement liée à leur durabilité :

- Les composés non saturés ont une durée de vie inférieure à celle des saturés.
- La persistance des alcanes est inférieure à celle des aromatiques.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants.
- Les colorants tels que les groupements alkyles sont plus résistants grâce aux substituants halogènes.

▪ Bioaccumulation

Si un organisme n'a pas de mécanismes particuliers pour empêcher la résorption d'une substance comme un colorant ou pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à la pointe de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, peuvent être exposées à des niveaux de substances toxiques pouvant dépasser les niveaux initiaux dans l'eau.

▪ Sous-produits de la chloration (SPD)

Lorsque le chlore est utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes, il réagit avec la matière organique, ce qui entraîne la formation de trihalométhanes (THM) (SANTÉ CANADA, 1999), avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les SPD sont liés à l'apparition de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez les individus (SANTÉ CANADA) [24].

▪ Mutagénicité/Carcinogénicité

Bien que la majorité des colorants ne soient pas toxiques directement, une grande partie de leurs métabolites présente une toxicité, comme l'a mis en évidence Ganesh

(1992). Après la dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation, on observe des effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes : amine cancérigène pour les azoïques, selon Brown et De Vito (1993) [25], et leuco-dérivé pour les triphénylméthanés, comme indiqué par Culp et al. (2002) [26].

I.3.2. Traitements des colorants

Si les colorants utilisés pour colorer des textiles ou d'autres matériaux ne s'accrochent pas correctement à la surface à colorer, ils peuvent se retrouver dans les eaux usées. Ces colorants représentent une menace pour l'environnement et la santé humaine, car ils peuvent causer des dommages. Ainsi, la gestion des eaux usées colorées est devenue une préoccupation majeure dans le monde contemporain. Des scientifiques s'efforcent de concevoir des techniques de traitement performantes et abordables.

Tableau I-2 : Taux de fixation sur la fibre textile pour les différentes classes tinctoriales de colorants azoïques (O'NEILL *et al.*, 1999 [27] ; AZBAR *et al.*, 2004) [28].

Classe de colorant	Fibres utilisées	Fixation (%)	Rejet (%)
Acide	Laine, nylon	80-93	7 – 20
Basique	Acrylique	97-98	2 – 3
De cuve	Cellulose	80-95	5 – 20
Directe	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	80 – 92	8 – 20
Réactif	Cellulose	50 – 80	20 – 50
Dispersé	Cellulose	60 - 70	30 – 40

En raison de la variété de leur composition, le traitement des déchets textiles exige toujours la mise en œuvre d'une chaîne de traitement assurant l'élimination progressive des différents polluants. Dans un premier temps, les polluants insolubles sont éliminés par des prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage, etc.) et/ou par des traitements physiques ou physico-chimiques permettant de séparer le solide du liquide. D'après Barclay et Buckley (2000) [29] et Kurbus et al. (2002) [30], les méthodes de dépollution les plus

fréquemment employées en deuxième étape dans les industries textiles sont classées en trois catégories.

I.3.2.1. Traitement Physique

- Les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation)
- L'adsorption
- L'osmose inverse, filtration
- L'incinération

I.3.2.2. Traitement Chimique

- L'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- La réduction par (Na₂S₂O₄),
- La méthode compleximétrique,
- L'échangeuse d'ions,
- Les procédés d'oxydation avancée (POAs) (H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (Fe³⁺) /UV, H₂O₂/Fe²⁺).

I.3.2.3. Biologique

Le traitement biologique est l'une des méthodes pour éliminer la pollution des eaux usées. La décomposition des effluents organiques dans l'eau par les microorganismes est présente. Il existe deux types de traitements biologiques :

▪ Le traitement aérobique

Les polluants sont décomposés dans une unité biologique par des bactéries aérobies et des micro-organismes dans un bassin symbiotique. Le dioxyde de carbone est la solution parfaite, qui est séparé par symbiose, recyclé et évacué. Cependant, ces méthodes ne fonctionnent pas pour les déchets textiles.

- Le traitement anaérobie

La digestion anaérobie des composés organiques, sans l'utilisation d'oxygène, génère du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau, ce qui en fait une méthode efficace pour traiter les déchets de DCO lourds et les transformer en énergie thermique.

I.4. Procédés d'élimination des colorants

Actuellement, les rejets de l'industrie textile sont chargés en colorants. Ces rejets présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années [31].

Dans notre recherche, nous nous focalisons sur un processus simple et essentiel, à savoir l'adsorption du charbon actif. L'adsorption représente un phénomène naturel qui peut être utilisé dans de nombreuses applications, notamment : un mélange liquide ou gazeux séparé La purification et la conservation de gaz tels que l'hydrogène. Keyser a introduit le concept d'adsorption en 1881 afin de décrire une absorption qui se produit uniquement en surface du solide, sans pénétration.

I.4.1. Définition d'adsorption

Les constituants d'un liquide ou d'un gaz peuvent s'accumuler naturellement à la surface d'un matériau, soit en une couche monomoléculaire (monocouche) soit en couches multiples, d'où la constatation de propriétés particulières différentes de celles de l'ensemble. Par exemple, dans le cas des solutions, à toutes interfaces, il y a augmentation des concentrations de certaines molécules. On dit qu'il y a adsorption de ces molécules [32].

Alors l'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption est un phénomène de surface, défini comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dans une phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimiques. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté [33].

L'adsorption des cations à l'interface liquide-solide s'effectue en particulier avec la compétition de diverses forces attractives entre les sites du SA (solide(s) adsorbant(s)) et les cations en solution (liquide adsorbant) [34].

Dans l'adsorption, le solide qui adsorbe s'appelle adsorbant, et la substance qui s'adsorbe s'appelle adsorbat. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [35][36][37].

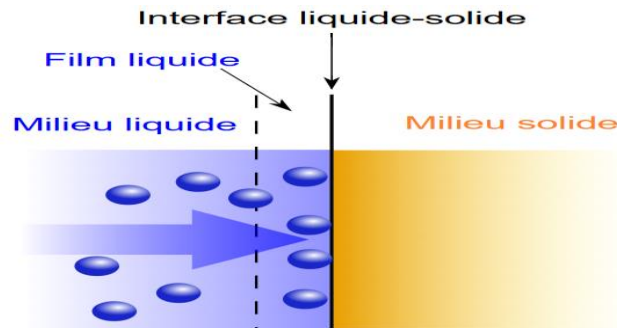


Figure I.1: Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption.

I.4.2. Différents types d'adsorption

Selon la nature et la prédominance d'une force attractive, on distingue deux types d'adsorption.

I.4.2.1. L'adsorption physique

Appelée également physisorption, c'est un phénomène réversible et rapide dû à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type VAN DER WAALS. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à 10 Kcal/mol. La facilité d'un matériau à retenir des cations par adsorption physique est appelée C.E.C. (capacité d'échange cationique) [38][32][35][42].

I.4.2.2. L'adsorption chimique

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche par ce type d'adsorption : les molécules sont directement liées au solide [39].

La chaleur d'adsorption relativement élevée est comprise entre 20 et 200 kcal/mol [40].

Tableau I.3. La différence entre adsorption physique et adsorption chimique [38].

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 a 10 kcal/mol	10 a 100 kcal/mol
Température de processus	Inferieur de la T _{eb} de l'adsorption	Elevée
Nature de liaison	Physique van de waals	Chimique
La désorption	Plus ou mois parafaie	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	
Etat de surface	Formation de multicouches	Monocouche

I.4.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liante, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres. Synthèse bibliographique 15 aussi bien que l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau...etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules...etc.). Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante. [8]

$$q = \frac{(c_0 - c_t)}{m_{\text{adsorbant}}} v$$

q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

c₀: Concentration initiale (mg/L) à t=0.

C_t: Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (L).

m_{adsorbant} : Masse du support (g).

I.4.4. Paramètres influençant l'adsorption

Parmi les paramètres qui peuvent influencer le processus d'adsorption, et notamment la capacité et la cinétique de rétention, nous pouvons citer [43]

- Les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles
- Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids et structure moléculaire
- Les paramètres physico-chimiques du milieu : Température et pH.

I.4.4.1. Effet de la nature de l'adsorbat

Pour qu'il y ait une bonne adsorption, il faut qu'il y ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat. Ceci a été déjà énoncé par la règle de Traube et complété par Freundlich en écrivant que l'adsorption de substances organiques, à partir de solutions aqueuses, augmente fortement et régulièrement quand la longueur de la chaîne croît à l'intérieur d'une série homologue [35].

I.4.4.2- Effet de la nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [38].

I.4.4.3. Surface spécifique

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner

plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur [44].

I.4.4.4. Température

L'adsorption est un processus exothermique et, par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [45].

I.4.4.5. pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et, par conséquent, leurs mobilités qui influent sur leur adsorption [46].

I.4.4.6. Concentration de l'adsorbat et la polarité

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel, car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption, il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre, les solides non polaires absorbent préférentiellement des substances non polaires. Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [46].

Les pores de l'adsorbant sont inférieurs aux diamètres des molécules de l'adsorbat, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [46].

I.4.4.7. Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [47].

I.4.4.8. Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles à la masse moléculaire élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande [48].

I.4.5. Cinétique de l'adsorption

Lors d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide, la rétention des solutés à la surface du solide est appelée adsorbant. L'adsorption peut être décomposée en 4 étapes :

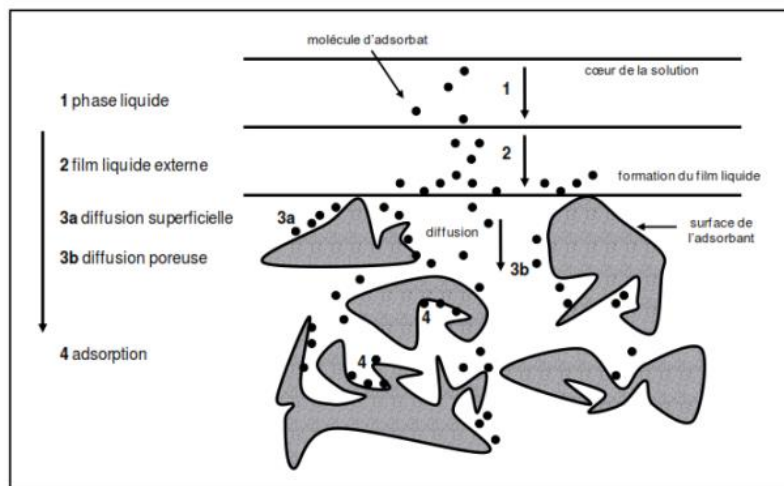


Figure I.2: Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau Microporeux [59].

1ère étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2ème étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert k_f).

3ème étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4ème étape : l'adsorption ou la fixation. Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple [60].

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^n$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t .

n : Ordre de la réaction.

k : représente la constante de vitesse.

I.4.6. Les isothermes d'adsorption

La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment de la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [36].

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée X/M (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbable à l'équilibre ($X/M = f(C_e)$), à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités ; on utilise principalement, dans le cas d'adsorption en phase aqueuse, la mole d'adsorbat par masse de solide ou la masse d'adsorbat par masse de solide. [49]

On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{(C_0 - C_E) \cdot V}{m}$$

C_0 : concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l)

C_e : concentration du métal à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

X : masse du métal fixé en (mg).

m : masse de l'adsorbant.

(X/m) : quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

V : volume de la solution (L).

Les isothermes les plus connues sont celles de **Langmuir** qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes, notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface, mais elles restent les plus utilisées. L'isotherme de **Freundlich** est assez proche de

celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche. Par contre, l'isotherme de **BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T)** est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches. [38]

I.4.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Classification des isothermes d'adsorption Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition constante). La figure I.3. Illustre la forme de chaque type d'isotherme.

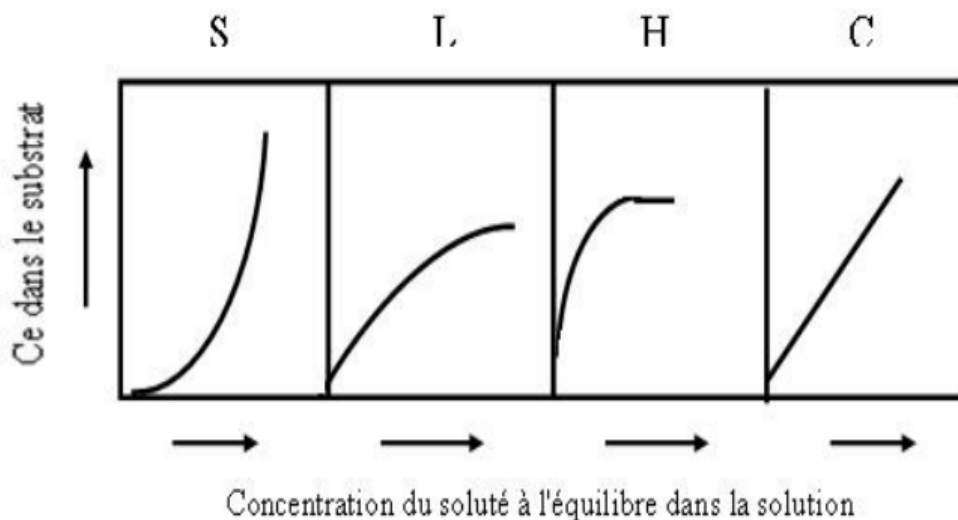


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [50]

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses. [50]

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption [51].

Type S : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici, le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas, l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H : ne commence pas à zéro, mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations, l'adsorption est totale.

Type C : Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage. [38]

I.4.6.2. Modèles d'isothermes

Pour l'étude de l'adsorption, on trouve, plusieurs lois ont été proposées. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

❖ . Isotherme d'adsorption de Freundlich :

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [20][14]. L'isotherme de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur $1/n$ d'hétérogénéité. Elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$Q = k_f C_e^{\frac{1}{n}}$$

Q : Quantité adsorbée par gramme du solide.

C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

K_f et $\frac{1}{nf}$: 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.

$$\ln Q = \ln K_f + \frac{1}{nf} \ln C_e$$

En traçant $\log Q$ en fonction de $\log C_e$, on obtient une droite de pente et d'ordonnée à l'origine de $\log K_f$.

❖ Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir, C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Proposée en 1918 par Irving Langmuir, elle repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du charbon activé.
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être adsorbée par le charbon activé.
- Chacun de ces sites a la même affinité pour les impuretés en solution.
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents.
- Le développement de la représentation de Langmuir, pour une isotherme d'adsorption chimique, repose sur un certain nombre d'hypothèses :
- La surface du solide est uniforme.
- La chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide.

L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche. Il y a équilibre entre les molécules des deux phases.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

À une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre C_e du soluté et à la constante d'affinité a par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$$

En portant $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{a q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_m}$. Cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et a .

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres q_m et a , qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de a est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle :

L'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption sur le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacentes sur la surface [38][52].

❖ Isotherme de Temkin

Cette isotherme se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement ; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [38]. L'isotherme de Temkin est représenté par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \times \ln K_0$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation:

$$\theta = \frac{\frac{x}{m}}{m_0}$$

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l);

K : Constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption :

$\frac{x}{m}$: Quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$\frac{x}{m_0}$: Capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

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

$$\frac{x}{m} = \left(\frac{x}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \times \ln\left(\frac{x}{m_0}\right) + \left(\frac{x}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \times \ln KC_0$$

Si on trace $\frac{x}{m} = f(\ln C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de ΔQ et KC_0 .

❖ Isotherme B. E. T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)

L'hypothèse de B. E. T. repose sur la formation de multicouches. Les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées.

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous.

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes. [38]

Cette isotherme est proposée sous la formule suivante :

$$\frac{Q}{(C_s - C)\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{AX_0} + \frac{A-1}{AX_0} \cdot \left(\frac{C}{C_s}\right)$$

C_s : concentration de saturation, en (mg/l);

X_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche.

A : constante déterminée empiriquement.

I.5. Différents types d'adsorbants

Certains adsorbants sont classés en cinq grands types : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles. Les argiles et les zéolithes, grâce à leur structure cristalline en feuillets, sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif se distingue par

sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz, ce qui en fait un Adsorbant très efficace dans des domaines très variés. Chaque Adsorbant se distingue par plusieurs caractéristiques physiques : La partie de vide externe qui correspond à un garnissage en vrac:

- Dimensions de la particule.
- Réelle masse volumique.
- Localisation particulière et rayon médian des pores.
- La porosité intérieure.

I.5.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau poreux fabriqué à partir de matières organiques riches en carbone. Il peut être obtenu à partir de bois, de charbon, de noix de coco, de lignite, de tourbe, ou de déchets industriels, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, ou des résidus de la fabrication du café. La valorisation de ces déchets est une solution intéressante pour produire des charbons actifs de qualité à un coût réduit. Les charbons actifs préparés au cours de cette étude proviennent du cône.

I.5.1.2. L'origine des charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus anciens Adsorbants fabriqués industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone. On distingue trois types d'origine :

▪ Charbon actif d'origine minérale

Les charbons minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de nature biologique, chimique ou physique. On admet que ce long processus s'est effectué au cours des âges biologiques.

▪ Charbon actif du noir animal

Les charbons actifs du noir animal utilisés depuis plus de 150 ans en France pour la décoloration des vins et le raffinage du sucre. Le noir animal est obtenu par la

carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait la matière grasse par des solvants.

Le produit de la carbonisation, concassé puis tamisé, contient 9 à 10 % de carbonate et 75 à 82 % de phosphate tricalcique. Dans son usage pour le raffinage du sucre, le noir animal est régénéré périodiquement (jusqu'à 600 à 1000 fois) par lavage à l'eau et à l'acide, il est ensuite séché et calciné à l'abri de l'air.

▪ **Charbon actif d'origine végétale**

Pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et la coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés, Le charbon sera obtenu par pyrolyse de ces derniers, sous atmosphères inertes. [53].

Dans ce travail, on a choisi les cônes de pin comme une source naturelle pour préparer le charbon actif.

I.5.2. Préparation du charbon actif

L'activation du charbon actif : une transformation pour une capacité d'adsorption optimale : Le charbon actif, un matériau aux propriétés remarquables, trouve son application dans de nombreux domaines, allant de la purification de l'eau au traitement des gaz en passant par la catalyse. Sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire de capturer des molécules à sa surface, est au cœur de son efficacité. C'est là qu'intervient l'activation, un processus crucial qui optimise cette capacité.

- Deux méthodes d'activation pour une structure poreuse optimale :

L'activation du charbon actif vise à développer sa structure poreuse et à créer des fonctions de surface, généralement oxydées, qui favorisent les interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

I.5.2.1. Activation

• I.5.2.1.1. L'activation physique

Cette méthode consiste à chauffer le charbon actif entre 800 °C et 1000 °C en présence d'un gaz oxydant, comme la vapeur d'eau, le CO₂ ou l'air. Ce processus permet d'agrandir les pores existants et d'en créer de nouveaux, augmentant ainsi considérablement la surface accessible aux molécules adsorbées.

• I.5.2.3.2. L'activation chimique

Dans cette approche, le charbon actif est imprégné d'une solution concentrée d'un agent très oxydant et/ou déshydratant, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc. Ensuite, le matériau est pyrolysé à des températures comprises entre 400 °C et 800 °C à l'abri de l'air. Cette étape permet de décomposer la structure du charbon et de créer de nouveaux

Le Schéma I.1 illustre les différentes étapes des processus d'activation physique et chimique du charbon actif, montrant comment chaque méthode contribue à la formation de la structure poreuse.

Pores, tout en fonctionnalisant sa surface.

Un charbon actif poly dispersé pour une adsorption efficace

L'activation, quelle que soit la méthode utilisée, confère au charbon actif une structure poreuse polydispersée, c'est-à-dire que les pores présentent différentes formes et dimensions. Cette diversité de pores est essentielle pour une adsorption efficace, car elle permet de capturer des molécules de tailles et de formes variées.

Facteurs influant sur la structure poreuse

La répartition poreuse finale du charbon actif dépend de plusieurs facteurs :

- **La nature de la matière première** : le type de matériau utilisé pour produire le charbon actif influence sa structure poreuse initiale et sa capacité à être activé.
- **La nature de l'activant** : le choix de l'agent oxydant ou déshydratant utilisé dans l'activation chimique joue un rôle important dans la création et la modification des pores.
- **Les conditions de réaction** : la température, la durée et la pression lors de l'activation influencent la taille et la forme des pores créés.

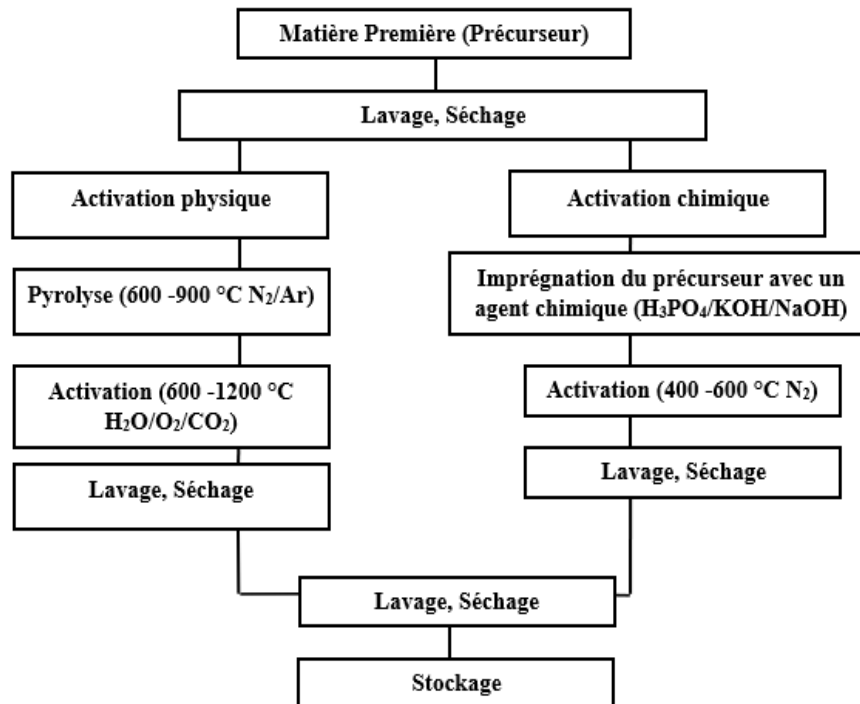


Schéma I.1 Procédés de Fabrication du Charbon Actif par Activation Physique et Chimique.

I.5.2.2. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800 °C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption, car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation. [8]

I.5.3. Les différentes formes du charbon actif

Plus de 100 types de charbons actifs pour toutes vos applications [55]. Nous mentionnons trois types célèbres :

- Charbon actif en grain (CAG).
- Charbon Actif Tissu (CAT).
- Charbon Actif en Poudre (CAP).
- **Les Charbons Actifs en Grain (CAG)**

Le charbon actif peut être fabriqué sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi, la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre [39].



FigureI.4 : Charbon Actif en Grain (CAG).

Les Charbons Actifs en Tissu (CAT)

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés. Depuis quelques années, l'intérêt pour ces matériaux est croissant, car ils présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [57]. Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et sont facilement manipulables [58].



Figure I.5 : Charbon Actif en tissu (CAT).

▪ **Les Charbons Actifs en Poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm . Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion. La vitesse d'adsorption est très rapide. Le charbon actif en poudre est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Par contre, il est difficile à manipuler et à récupérer, ce qui pose des problèmes de régénération [57].



Figure I.6 : Charbon Actif en Poudre (CAP).

Avant de choisir le type de charbon actif le plus adapté à une application spécifique, il est essentiel de comprendre les avantages et les inconvénients de chaque type. Le **Tableau I.4** résume ces aspects pour les charbons actifs en grain (CAG), en tissu (CAT) et en poudre (CAP).

Tableau I.4. Les avantages et les inconvénients du Charbon Actif en poudre (CAP) vs granule (CAG) [55].

	Avantages	Inconvénients
CAP	<ul style="list-style-type: none"> • Il est 2 à 3 fois moins cher que le Charbon actif en granulé. • Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue. • Leur cinétique d'adsorption est rapide 	<ul style="list-style-type: none"> • Ne peut pas être régénéré quand il est Mélangé avec des boues d'hydroxyde. • Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre. • sa concentration applicable est limitée.
CAG	<ul style="list-style-type: none"> • il est utilisé sous forme de lit filtrant <p>La durée de vie de ce charbon dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Préfiltration (nécessitant un Prétraitement dans la plupart des cas). • La cinétique d'adsorption est lente <p>Déchets dangereux (ce si augmente le coût et responsabilité).</p>

I.5.4. Structure du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone ; ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelées graphèmes. Ce dernier a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille **Figure.I.7(a.b)**

Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière, créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont de la grande surface des charbons actifs [54].

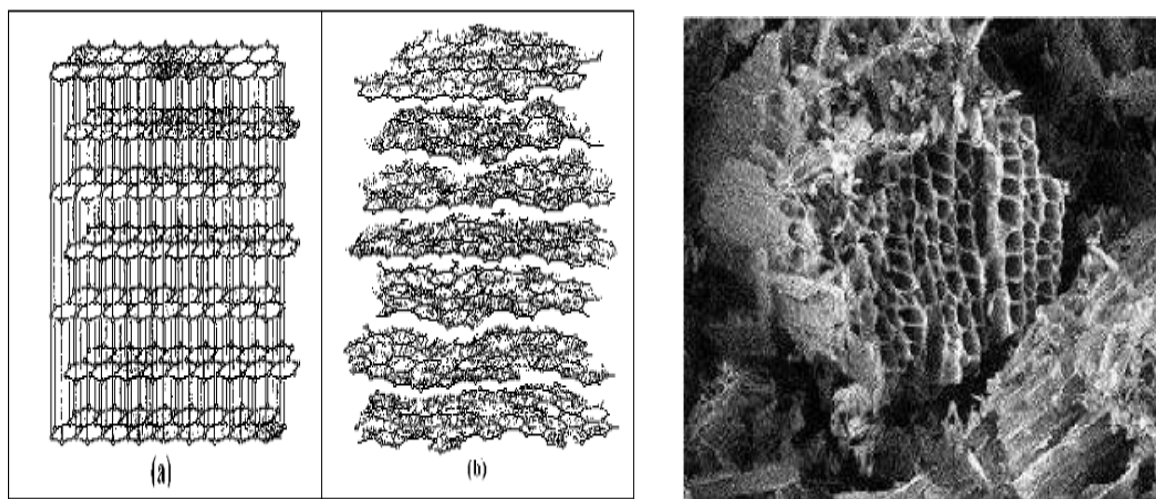


Figure.I.9 La structure du charbon actif.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [01] **Mc Lachlan et al**: «Lustrous wrappings: Complex color and collaborative practices in the contemporary ceramic façade», *Color Research and Application* (2023).
- [02] **M., C. J**: « Behind the Scenes of Anthocyanins—From the Health Benefits to Potential Applications in Food. », *Pharmaceutical and Cosmetic Fields. Nutrients* (2022).
- [03] **Liu G. Zhou et al** : « Décoloration réductrice de la teinture Azo par les bactéries » *Sciences et ingénierie de l'environnement* (2015).
- [04] **N. Azbar et al** : « Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent ». *Chemosphre* (Avril 2014).
- [5] **Mansour H. B et al** : « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau Journal of Water Science* (2011).
- [6] **M.R.Christie** : « Colour Chemistry »; *A Brief Historical Perspective*; RSC (2007).
- [7] **U. Pagga et al** : « The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests »; *Chemosphere*(1986).
- [8] **Abdessamad A** : « Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur le Kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueuse. » ; *Université de Mantouri Constantine*, (2009).
- [9] **BENAMRAOUI, F** : « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture » ; *Universite Ferhat Abbas-Setif-Algérie.*, (2014).
- [10] **HASSEN TRABELSI** : « Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse » ; *Universite de monastir Tunis* (2014).
- [11] **GHIRE R et al** : « KHOUHADDO ; Mémoire de la licence professionnelle : Caractérisation d'un Colorant Naturel » ; *Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc* (2006).

- [12] **HUNGER, K:** « Industrial dyes: chemistry, properties, applications ». John Wiley & Sons: (2007).
- [13] **G.P. A. Turner:** «Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology: Colour». Chapman and Hall, USA; 3ème Edition (1988).
- [14] **M. Satake, Y Mido:** « Chemistry Of Colour, Discovery Publishing House», INDIA, 1er Edition (1995) .
- [15] **TALBI HADJLA :**« Mémoire de fin d'études : Dégradation de colorant basique par les procédés fenton et électro-fenton. »
- [16] **Adof Von Baeyer :** « Angewandte Chemie International Editionen" (1882).
- [17] **Frank P et al :** « Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies. » ;Water Research(2005).
- [18] **Branislav Vrana et al :** «Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water» ;Environmental Pollution(2007).
- [19] **ADEDAYO et al :** « Decolourization and Detoxification of Methyl Red by Aerobic Bacteria from A Wastewater Treatment Plant» ;World Journal of Microbiology and Biotechnology (2004).
- [20] **YUSUFFET SONIBARE,** «The use of plants in the traditional management of diabetes in Nigeria : Pharmacological and toxicological considerations. » ; Journal of Ethnopharmacology (2004).
- [21] **KAUSHIK et al :**« Nanostructured Iron Oxide Platform for Impedimetric Cholesterol Detection » ; Electroanalysis(2010).
- [22] **Manahan et al :** « Environmental chemistry », Guide Book, Lewis Publisher Pakistan (2010).
- [23] **WILLMOTT et al :** « A Computational Fluid Dynamic Study of Hawkmoth Hovering. » ; journal of experimental boilogy (1998).
- [24] Enquête de surveillance de l'usage du tabac au Canada : aperçu général des données historiques ; SANTÉ CANADA (1999).

- [25] **Brown et De Vito** : « Construction and Application of Engineered Bacteria for Bioaugmentation Decolorization of Dyeing Wastewater. » ;Journal of Geoscience and Environment Protection(1993).
- [26] **Culp et al** : « Three variations in rabbit angiographic stroke models. » ;Journal of Neuroscience Methods(2002).
- [27] **O'NEILL et al** : « Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation. »;Chemical technology and biotechnology (1999).
- [28] **AZBAR et al** : « Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. » ;Chemosphere (2004).
- [29] **Barclay et Buckley** : « Treatment and decolorization of dyes in an anaerobic baffled reactor . » ; Journal of Environmental Engineering (2000).
- [30] **Kurbus et al** : « The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye. » ;Dyes and Pigments(2002).
- [31] **MEDEKHEL. A** :« Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif», Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued- Algérie. (2018).
- [32] **BATOUCHE Khaled** : « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles», Université Mentouri Constantine, (2010).
- [33] **Gherardi B** : « Organisation multiéchelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argile organophile en milieu organique» ; Thèse Université d'Orléans (1998).
- [34] **Ildephonse nduwayezu** : « Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements», Université Du Québec À Montréal, (2010).
- [35] **BOUGDAH NABIL** : « Etude de l'adsorption de micropolluant organiques sur la bentonite», Université 20 Août 55, Skikda, (2007).
- [36] **Mlle BOUAZZA FAYZA** :« Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées à Grace à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications ». Université Bou Bekr Belkaid-Tlemcen, (2012).

- [37] **Harrat Mohamed** : « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique Etude sur site » unité Maghreb céramique de Touggour, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2007).
- [38] **AL RAJAB Abdul jabbar** : « Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, le glyphosate approche modélisation en condition contrôlées et naturelles »; thèse doctorat d'université NANCY,(2007).
- [39] **R. Perrion et al** : « Chimie industrielle Massoned » .Vol.2,Paris,(1995).
- [40] **TH.Wallace at al**:« Biological treatment of synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds», in environmental engineering, faculty of Virginia polytechnic institute Virginia (2001).
- [41] **Bellir.K** : « Caractérisation de la rétention du cuivre par matériaux naturels utilise dans l'imperméabilisation des décharges » ; Thèse Magistère ; Université Mentouri Constantine.
- [42] **Meryem IBN GHAZALA** : « Synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargée en métaux lourds », THÈSE DE DOCTORAT, Université Mohammed V – Agdal Faculté des Sciences Rabat, (2009).
- [43] **Kanouri. R. Labide, A** : « Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master académique », Kasdi Merbah-Ouargla, (2013).
- [44] **Ho.Ys.Mckayg et al** :« Kinetic model for lead (II) sorption onto peat, adsscitechnol»,(1999).
- [45] **F.çeçen,ö.Aktas et al** :« Activated carbon for water and waste water treatment Integration of adsorption and biological treatment. Johan wiley & Sons», (2011).
- [46] **A.Ramesh,et al**:« Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wet water with low-cost adsorbents, Colloid and interface science».
- [47] **A.Abid et al** :« Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur adsorption des métaux (calcium)»,d'Ouargla, (2011) .
- [48] **S.J.Greeg et al**: « Adsorption Surface area and porosity academi». New York, CurhonNO1). Vol 25,59-6X, (1984).

[49] **Karine FLOGEAC** : « Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques », Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).

[50] **Ildephonse nduwayezu** : « Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements », Université Du Québec À Montréal, (2010).

[51]. **Noureddine BARKA** : « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté », université Ibn ZohrAadir, (2008).

[52] **Karine FLOGEAC** : « Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols. Influence de la présence des cations métalliques », Université de Reims Champagne-Ardenne, (2004).

[53] **E.Dounia et al** : « Préparation de charbon actif à partir de les biomasse et application comme support à l'argent et la dépollution bactérienne», (2019).

[54] **O. ASMA et al** : « Evaluation du traitement des rejets de charbon actif », Université de Ghardaïa, (2020).

[55] **KROU, N.J** : « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques » ; thèse de doctorat ; Université de Toulouse, (2010).

[56] **HANEN, GUEDIDI** : « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques », Chimie organique., Université de Tunis El Manar., (2015).

[57] **MORENO-CASTILLA**: « Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials», Carbon 42., 83–94. (2004).

[58] **AYRANCI, E., Duman, O**: « Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. », J Hazard Mater. B136., 542–552, (2006).

[59] **Crini G., Badot P.M**: « Adsorption Processes and Pollution: Conventional and Non-Conventional Adsorbents for Pollutant Removal from Wastewaters». In: Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, 493 p (2010).

CHAPITRE II

Techniques experimentales

CHAPITRE 02 :

Ce chapitre présente une étude expérimentale sur l'adsorption d'un colorant Triarylméthane, l'éthyle violet, sur un support naturel, le charbon actif en poudre provenant des cons de pins, dans un environnement aqueux.

II.1. Choix du colorant

Les critères suivants sont remplis pour choisir le colorant.

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible voire nulle.
- Étude à l'aide du spectrophotomètre UV/visible.
- Une stabilité durable.

L'ensemble des propriétés de l'éthyle violet est récapitulé dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Caractéristiques physicochimiques de l'éthyle violet.

Nom Usuel	Éthyle Violet
Nom chimique	Ethanaminium, N-(4-(bis (4-(diethylamino) phényle) méthylène)-2,5-cyclo hexadien-1-ylidine)-N- éthyle-, chlorure
Formule Empirique	C ₃₁ H ₄₂ ClN ₃
Structure	
Masse molaire	492.158 g
Densité	1.10
Classe	Triarylméthane
Ionisation	Basic
Absorption maximale	596 nm
Visuel transition	pH 0.1 - 3.5, jaune- bleu pH 3.5- 14, bleue- violet
Aspect	Solide vert violet foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	9 g/l dans l'eau à 20 °C
Volatilité	Négligeable
Utilité	Textile

II.2. Choix du charbon

Le pin, membre de la famille des Pinacées, représente un genre diversifié comprenant de nombreuses espèces à longue longévité et de taille moyenne. Reconnaisables à leurs grands arbres arrondis et à leurs feuilles en forme d'aiguilles rigides et équilibrées, les pins sont répandus dans la plupart des régions du monde, en particulier dans les zones tempérées et froides. Leurs fruits, les cônes, se composent généralement de graines à l'intérieur de coques dures, ces dernières se distinguant par leurs formes et tailles variées selon l'espèce.



Figure II.1 : Les cônes de pin recueillis en octobre 2023 dans la wilaya de Skikda.

II.2.1. Taxonomie

La position taxonomique du pin pignon est la suivante :

Tableau II. 2: classification botanique et chimique.

Taxonomie	Description
Classification botanique	
Division	Coniferophyta (Pinophyta)
Classe	Pinopsida
Ordre	Pinales
Famille	Pinaceae
Genre	Pinus
Espèce	Pinus pinea
Caractéristiques botaniques	
Arbres	Persistants, pouvant atteindre 25 mètres de haut.
Feuilles	Aiguilles, vertes ou gris-vert, regroupées par deux ou trois.
Fleurs	Unisexes, mâles et femelles séparées.
Fruits	Cônes, ligneux, contenant des graines ailées.
Classification chimique	
Cellulose	Constituant principal de toutes les parois cellulaires végétales, offre la force et le support du bois.
Hémicelluloses	Groupe de glucides qui se lie à la cellulose et aident à former une structure de bois solide.
Lignine	Polymère complexe qui relie les fibres de cellulose et confère au bois sa dureté et sa résistance à l'eau.
Résines	Substances résineuses présentes dans des canaux spéciaux du bois, offrant au bois une résistance à l'eau et aux insectes.
Composés aromatiques	Divers composés qui donnent au pin son odeur caractéristique.
Huiles essentielles	Composés organiques légers qui s'évaporent facilement et donnent au pin son odeur caractéristique.
Terpénoïdes	Composés organiques à cycle pentagonal constituant le principal composant des huiles essentielles du pin.
Phénols	Composés organiques contenant un cycle benzénique et un groupe hydroxyle.
Minéraux	Tels que le calcium, le magnésium et le potassium.

Les cônes de pin sont une ressource peu utilisée, cependant ils peuvent présenter des caractéristiques intéressantes qui les rendent pratiques dans les applications extérieures. La présence de composés hydrophobes dans le bois de cœur peut atteindre 15 %, ce qui le rend résistant à l'eau et a un impact sur ses capacités d'absorption. Le pin, en revanche, est très sensible à l'eau et absorbe donc beaucoup d'eau, tandis que le cœur, qui renferme une plus grande proportion de résine, offre de meilleures performances en matière d'imperméabilité à l'eau. Les composés phénoliques et les propriétés hydrophobes du bois de cœur du pin expliquent la plus grande résistance du bois de cœur du pin aux champignons responsables de la pourriture.

L'utilisation

Les pins sont utilisés dans de nombreux domaines, notamment :

- Construction : le bois de pin est utilisé dans la construction et la fabrication de meubles et d'outils.
- Décoration : les panneaux de pin sont utilisés dans les décorations intérieures et extérieures.
- Médecine naturelle : l'huile de pin est utilisée dans certains remèdes naturels pour soulager les inflammations et les douleurs musculaires.
- Industries chimiques : le pin est utilisé dans la production de certaines substances chimiques telles que la résine et le vernis.

Ces utilisations sont générales et peuvent varier en fonction de la culture et des besoins locaux. Nous l'utiliserons dans cette étude comme carbone actif dans le processus d'adsorption.

II.3. Produits chimiques et matériels utilisés

Les expériences réalisées lors de cette étude et dans différentes conditions ont entraîné la production des produits de qualité analytique suivants :

- Éthyle Violet (C₃₁H₄₂ClN₃)
 - Supports : Le charbon actif en poudre
 - L'acid phosphoric (H₃PO₄)
- Honeywell Fluka (d=1.71)

- | | |
|--|----------------|
| - Hydroxyde de sodium (NaOH) | Speccilab |
| - Chlorure de sodium (Na Cl) | Analar Nomapur |
| - l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄) | 98% |

Matériels utilisés

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| -Cristalliseur, | -pissette, |
| -Etuve, | -Réfrigérant, |
| -Broyeur électrique, | -cuve quarteze, |
| -Thermomètre, | -pH mètre, |
| -Balance analytique, | -Eprovettes, |
| -Spatule, | -Erlenmeyers, |
| -centrifuge, | -Béchers, |
| -Agitateur à thermocouple, | -Barreaux magnétiques, |
| -Creusets, | -Spectrophotométrie UV-Visible, |
| -Four a moufle, | -Spectroscopie FTIR. |
| -Papier filtre, | |

II.4. Préparation des solutions

La solution mère de l'éthyle violet (100 ppm) a été préparée en dissolvant respectivement son sel dans de l'eau distillée. Les solutions filles destinées à l'analyse ont été préparées en les diluant successivement jusqu'aux concentrations souhaitées. On a établi une droite d'étalonnage qui représente les densités optiques (DO) mesurées, au maximum des bandes d'absorption du colorant en fonction de ces concentrations initiales, afin de déterminer les concentrations résiduelles.

II.5. Préparation du Charbon Actif en Poudre

Les cônes de pin ont été prélevés au niveau de la wilaya de SKIKDA en octobre 2023. Les échantillons prélevés sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Ils sont ensuite purifiés par l'hexane pour éliminer toute résidu. Le solide ainsi obtenu est séché pendant 24 h à 100 °C. Il est ensuite broyé et tamisé à l'aide de tamis normalisés où le diamètre des particules choisi est compris entre 2 mm. Cette poudre a été activée à l'aide d'acide phosphorique H₃PO₄. Celle-ci a été imprégnée dans une solution bouillante à 30 % de H₃PO₄ pendant 2 h et trempée dans la même solution pendant 24 h. Finalement, la solution en excès a été décantée et la biomasse a été lavée avec de l'eau ultrapure pour éliminer l'excès d'acide, puis calcinée dans un four à moufle à 400 °C pendant

30 min et à 800 °C pendant 20 min. Le charbon actif (CA) obtenu a été conservé dans des dessiccateurs pour éviter l'adsorption de l'humidité.

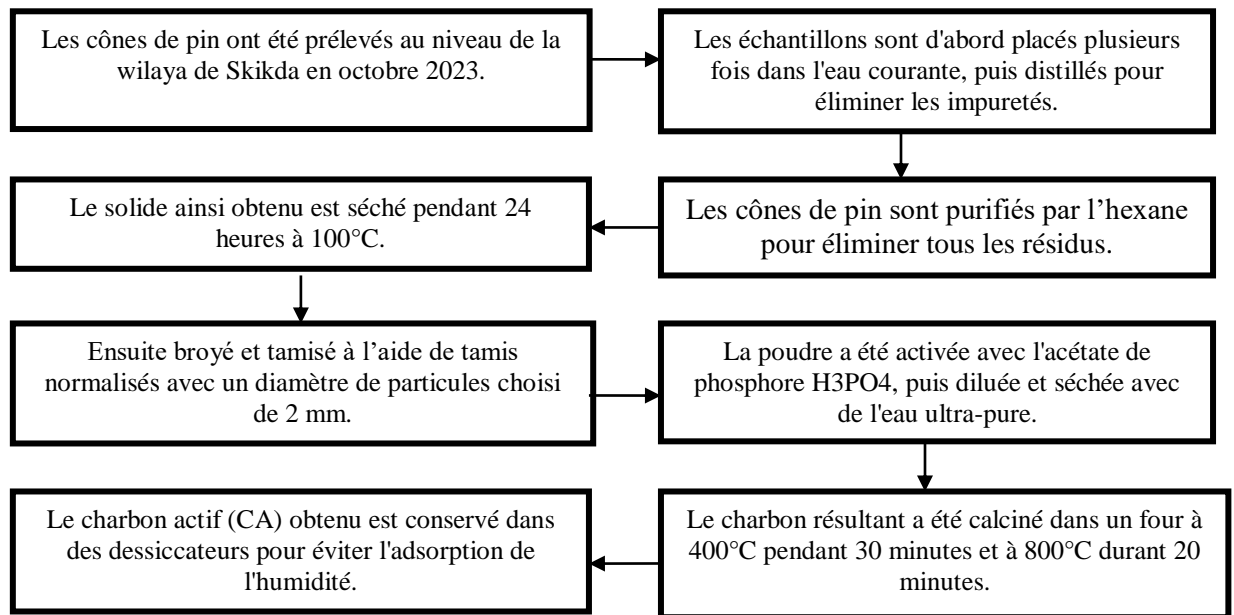


Figure II.2 : Différentes étapes pour la préparation du Charbon Actif en Poudre

II.6. Dispositif expérimental

II.6.1. Essais d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes qui sont :

- La préparation des solutions de l'éthyle violet ;
- L'introduction du support, (le charbon actif en poudre) dans les différents erlenmeyers ;
- La mise en agitation (250 tour/min) à température ambiante ;
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions requis et à l'aide de tubes de centrifugation et d'une centrifugeuse de type (NAHITA 2615). Ils permettent la séparation des phases solides et liquides ;
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.

II.7. Mode d'analyse

II.7.1. pH métrie

On a effectué une mesure du pH des solutions en utilisant un pH-mètre à microprocesseur de type (MILWAUKEE). L'appareil a été calibré à l'aide de tampons commerciaux à pH 4,7 et 10. Différentes valeurs de pH ont été modifiées en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 ($10^{-2}M$) et la soude $NaOH$ ($10^{-2}M$).

II.7.2. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Nous avons utilisé un spectrophotomètre qui permet de mesurer directement les densités optiques. On effectue les analyses sur un spectrophotomètre (SHIMADZU UV-3600 PLUS) à commande informatique. On obtient directement les longueurs d'onde maximales en utilisant un balayage automatique entre 200 et 800 nm. On utilise des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Les concentrations résiduelles ont été calculées en utilisant l'interpolation de la courbe d'étalonnage.

II.7.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre d'absorption infrarouge de la poudre du cône de pin a été enregistré sur un Appareil ATR-FTIR Agilent Cary 660.

II.7.4. Etalonnage

L'étalonnage est effectué selon une méthode simple, qui implique la préparation d'une série de solutions de concentrations spécifiques. Elles sont ensuite examinées par spectrophotométrie. De cette manière, nous mettons en place les deux méthodes (adsorption et adsorption).

En photochimie, la droite d'étalonnage correspond à la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm).

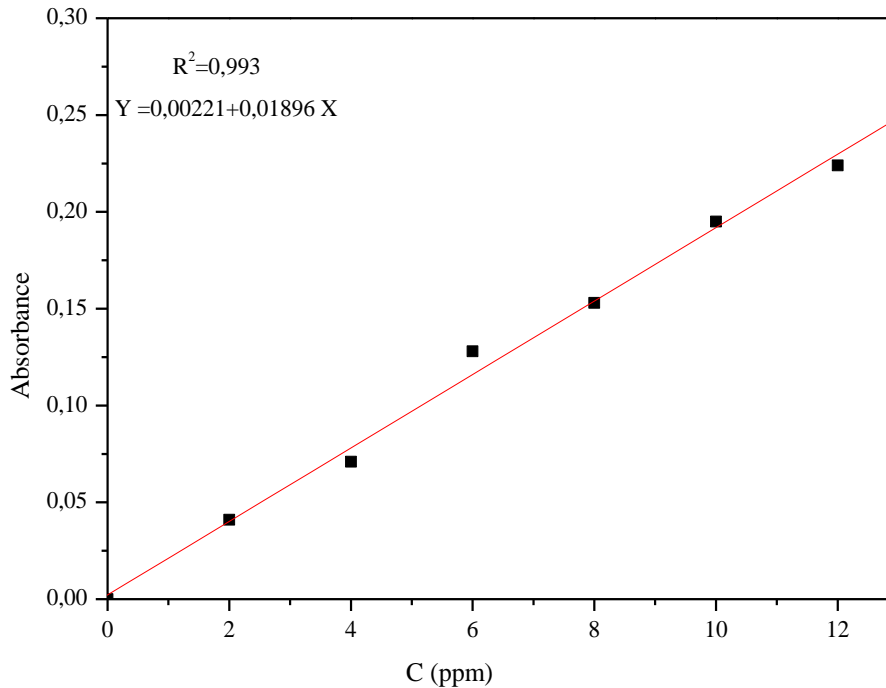


Figure II.3 : Courbe d'étalonnage de l'éthyle violet.

II.8. Modélisation par les plans d'expériences de TAGUCHI

La modélisation s'inscrit dans la démarche scientifique comme un outil permettant de mieux comprendre les observations. Elle simplifie le système d'étude pour en dégager les éléments et les processus importants en lien avec une question de recherche donnée et permet d'explorer son comportement sous différentes conditions.

Pour apprécier le rôle de la modélisation comme outil de recherche scientifique, nous avons étudié dans notre travail la modélisation de la cinétique d'adsorption sur charbon actif. En incluant le plan d'expérience choisi.

II.8.1 Choix du plan d'expérience

Plusieurs auteurs ont utilisé la méthode des plans d'expériences pour la modélisation de l'élimination des polluants par adsorption [1-3].

La méthode de plan d'expériences de Taguchi offre une approche facile, efficace et systématique pour optimiser la conception en termes de performance et de qualité. Elle réduit le nombre d'expériences en utilisant des matrices orthogonales. La méthode Taguchi réduit également les coûts expérimentaux, détermine la part de chaque facteur, permet d'estimer les conditions optimales et offre la possibilité d'estimer les résultats à différents niveaux [3].

Les différentes variables sont exprimées par différentes unités et présentent différentes limites de variation. Ce codage se fait selon trois niveaux : un niveau -1 correspond à la valeur la plus basse de la variable, le niveau 0 à la valeur moyenne, et le niveau +1 à la valeur haute de la variable. Les variables indépendantes du processus considérées étaient : la concentration initiale de l'adsorbat, la dose d'adsorbant, et le pH de la solution.

II.8.2. Plan d'expériences par la méthode TAGUCHI

La conception expérimentale a été adaptée pour l'expérience d'adsorption en batch. La conception a pris en compte l'effet de quatre (3) facteurs à trois (3) niveaux de variation pour l'élimination de l'EV en solution aqueuse en utilisant le charbon actif préparé. Les trois variables opératoires et les niveaux considérés pour chaque variable sont présentés dans le **tableau II.3**, et avec cela, une approche par matrice orthogonale L9 a été employée dans laquelle un total de 9 expériences a été réalisées.

Tableau II.3. Paramètres et niveaux du processus expérimental

Facteurs	Niveaux		
	1	2	3
pH	6	8	10
[EV] ppm	10	15	20
[CA] mg	0.05	0.10	0.15

De plus, les résultats expérimentaux ont été analysés en utilisant le rapport signal/bruit (S/B) **plus-grand-est-meilleur** tel que donné dans l'Éq. .

$$\frac{S}{B} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \right]$$

Cela est dû au fait que l'objectif principal de l'optimisation dans cette étude est d'obtenir une efficacité maximale d'élimination. Le rapport S/B est un indice sans dimension qui mesure la différence entre la réponse et la valeur optimale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **T.T.P.N.X. Trinh, et al:**«Optimization of crystal violet photodegradation and investigation of the antibacterial performance by silver-doped titanium dioxide/graphene aerogel nanocomposite», *Ceramics International*, 49 (2023).
- [2] **Y. Mameri, S. et al :** «T. Sehili, Powdered activated carbon adsorbent for eosin Y removal: modeling of adsorption isotherm data, thermodynamic and kinetic studies», *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 22 (2024) .
- [3] **M. Lala, T. et al:** «Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution using cationic modified rice husk», *Parametric optimization via Taguchi design approach, Scientific African*, 20 (2023).

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre, nous exposons les résultats concernant l'adsorption de l'éthyle violet. Sur la poudre de pin en cône.

Afin d'accomplir cela, nous avons sélectionné successivement :

- 1- L'étude spectrale du colorant en milieu acide, naturel et basique.
- 2- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation du Support (adsorbant).
- 3- L'influence de paramètres tels que la concentration initiale du substrat, le rapport S/L (S=adsorbant, L=adsorbat), le pH, les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité de notre support par rapport à ces paramètres.
- 4- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de Ethyle violet avec le support et les constantes de vitesse et d'autre part, les constantes de diffusion intraparticulaires du colorant.
- 5- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéresserons aux modèles théoriques de Langmuir et Freundlich.

III.2. Etude spectrale du colorant

Le spectre d'absorption d'une solution aqueuse contenant 10 ppm de l'éthyle viole, obtenu à un pH naturel de 6.59, révèle l'existence de trois bandes d'absorption, avec une intensité variable. La principale bande caractéristique est à 595 nm, tandis qu'une deuxième bande est à 310 nm. Ainsi qu'une troisième plus basse à 255 nm. Les bandes présentent respectivement des coefficients d'absorption molaires de $19,5 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$, $4,6 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $4,10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Nous avons enregistré les spectres UV-Visible de l'éthyle violet utilisé à différents pH (0,55,1.43,2.25,10.43,11.30,12) afin d'évaluer l'impact du pH sur le colorant. Le comportement de l'éthyle violet est influencé par le pH, surtout en milieu acide ($\text{pH} < 4,5$), où l'on a vu de visu une évolution de la couleur de la solution, du violet au jaune ($\text{pH} = 0,55$) en passant par le vert ($\text{pH} = 1,43$) et le bleu ($\text{pH} = 2,25$). Dans cette atmosphère acide ($\text{pH} = 2,25$), nous avons observé une expansion et un déplacement de la bande la plus élevée du spectre, allant de 595 nm à 641nm, ainsi qu'une baisse assez significative du coefficient d'absorption. Un simple calcul donne une valeur de $7.2 \times 10^3 \text{ L}^1.\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

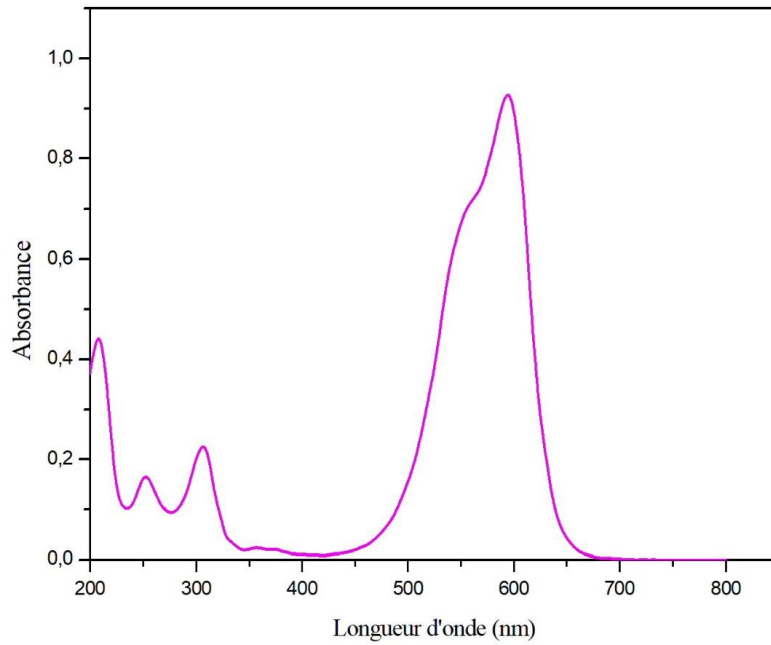


Figure.III.1. Spectre UV-Vis de l'Ethyle Violet en solution aqueuse.

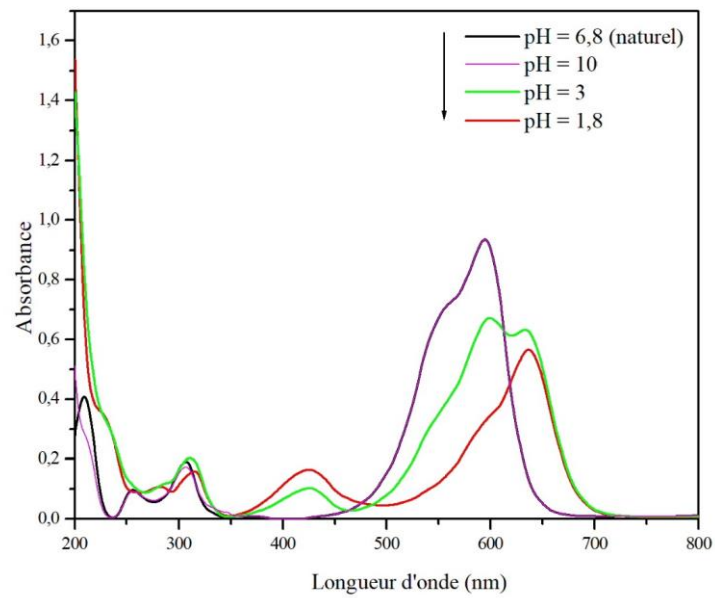


Figure.III.2 : Evolution du spectre UV-Visible de l'Ethyle Violet à différentes valeurs du pH.

III.3. Analyse par FTIR de la poudre de cône de pin et du charbon actif

Le cône de pine est un matériau lignocellulose avec une composition chimique d'environ hémicellulose (46,5%), lignine (37,4%), cellulose (18,8%) et extractive (15,4%). Ces composants chimiques du cône de pins sont connus pour contenir des groupes fonctionnels organiques qui peuvent être détectés par spectroscopie UV/visible. Sur l'analyse de la poudre de cône de pins crues à l'aide de FTIR [A. Pholosi, A.E. Ofomaja].

On a remarqué que les spectres de l'échantillon peuvent être répartis en quatre parties principales.

1. La section couvrant $3200-3700\text{ cm}^{-1}$ qui est une large bande indicative d'un groupe (-OH).
2. La section couvrante entre $2900-2700\text{ cm}^{-1}$ qui est attribué à l'étirement aliphatique (C-H).
3. La section entre $2300-700\text{ cm}^{-1}$ qui représente les vibrations des groupes carbonyles et des cycles aromatiques probablement à partir de la fraction lignine du matériel végétal.
4. La région de l'empreinte digitale qui couvre les numéros d'ondes inférieurs à 1500 cm^{-1} (Min et al., 2004).

Pour le charbon actif en poudre l'analyse de FTIR a montré :

On a détecté un déplacement des bandes d'absorption des groupes fonctionnels du matériau, indiquant une altération de la structure chimique du charbon actif par rapport aux cônes de pin non traités :

1. Bande large à $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$: Groupes hydroxyle.
2. Pic net à $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$: Groupes carbonyles.
3. Pics à $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$: Groupes C-H.
4. Bande complexe entre 1000 et 1300 cm^{-1} : Groupes C-O.
5. Pics à ~ 1600 et $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$: Structures aromatiques.

La compréhension des groupes fonctionnels sur la surface du charbon actif de cônes de pin est cruciale pour évaluer son efficacité dans des applications pratiques. Par exemple, la présence de groupes hydroxyle ou carbonyle peut indiquer une capacité d'adsorption pour des polluants spécifiques.

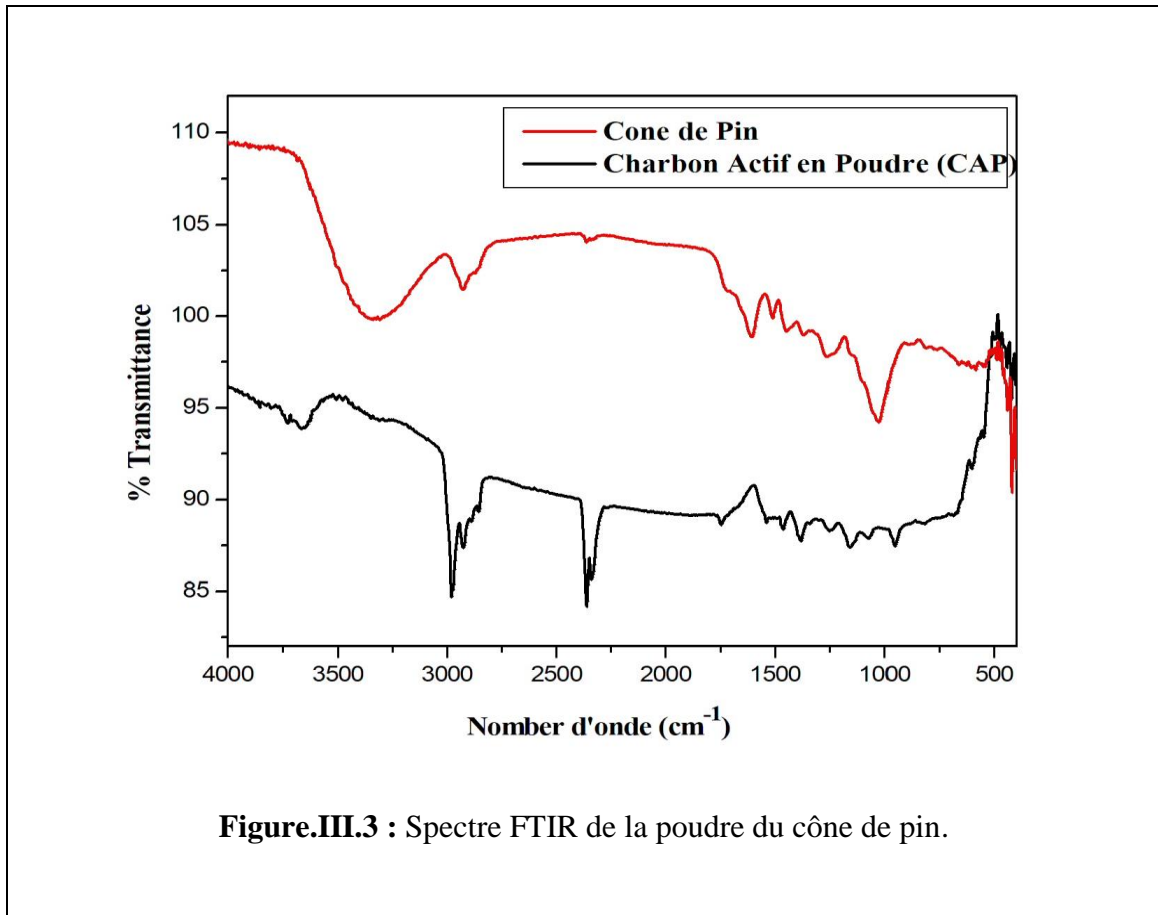


Figure.III.3 : Spectre FTIR de la poudre du cône de pin.

III.4. Détermination du pH_{PZC} du Charbon Actif en Poudre

Il existe un pH pour lequel notre support est électriquement neutre en solution. C'est à dire que la somme des charges à sa surface est nulle. Ce pH est appelé pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) [1]. Le pH au point de charge zéro (pH_{PZC}) a été déterminé par la méthode dite équilibre drift, qui consiste mettre en contacte 0,1 g de Charbon Actif en Poudre avec des solutions de chlorure de sodium (Na Cl) 0,2 M à différents pH (2-14). Les valeurs de pH ont été ajustées avec un pH-mètre en utilisant des solutions d'hydroxyde de sodium (Na OH) 2N et d'acide sulfurique (H₂SO₄) 2N. Le mélange a été mis sous agitation magnétique pendant 24 h. La suspension a été filtrée à travers un papier filtre et le pH final des solutions a été mesuré. Le (pH_{PZC}) correspond au point où la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ intercepte la ligne $pH_{initial} = f(pH_{initial})$. Si le pH de la solution est inférieur au (pH_{PZC}), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H⁺ de la solution, la charge nette de l'adsorbant sera positive, il est donc attracteur d'adsorbat chargé négativement. Si le pH de la solution est supérieur au (pH_{PZC}), les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront déprotonés par la présence

des ions OH^- de la solution, la charge nette de l'adsorbant sera négative, il est donc attracteur d'adsorbat chargé positivement [2]

Notre Charbon Actif en Poudre utilisé dans cette étude présente une valeur de (pH_{PZC}) de 7,70 (voir figure III.4)

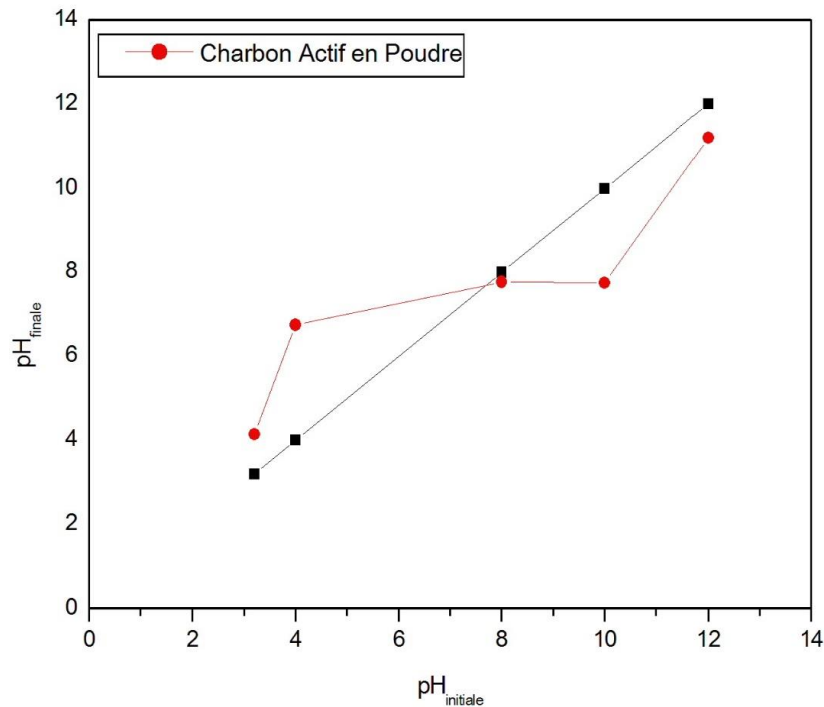


Figure III.4 : pH_{PZC} du Charbon Actif en Poudre utilisé.

III.5. Etude du temps de contact

La détermination de la durée de contact, essentielle pour étudier l'adsorption de l'éthyle violet sur la poudre de cône de pin, est cruciale. Les étapes suivies consistent à utiliser la méthode expérimentale connue sous le nom de "Batch méthode". Cela implique d'exposer 25 ppm d'éthyle violet à 0,05 g/50 ml de poudre de cône de pin. Grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre UV/visible, les concentrations résiduelles du composé actif peuvent être évaluées dans des échantillons prélevés à différents moments. En mesurant la durée d'équilibre nécessaire à l'adsorption du colorant sur le support, il est possible de déterminer la capacité maximale d'absorption. La figure III.6 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début, puis ralentit progressivement jusqu'à atteindre un équilibre final.

Notre colorant nécessite une période d'équilibre d'adsorption de 50 minutes, ce qui représente un taux d'élimination d'environ 70,4%. De plus, prolonger cette durée à 90 minutes n'entraîne pas d'amélioration notable du taux de décoloration.

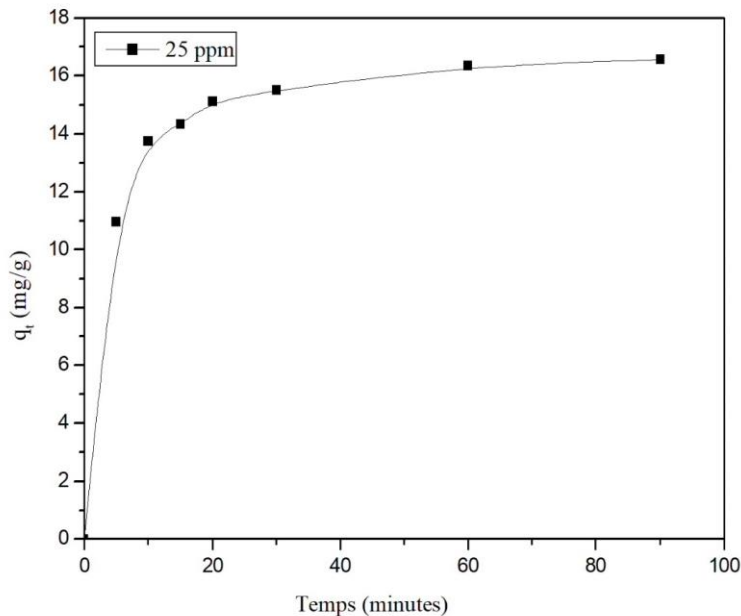


Figure III.5: Cinétique d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le Charbon Actif en Poudre. [EV] = 25 ppm ; $r = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$.

III.6. Influence de paramètres sur l'adsorption

Différents facteurs peuvent influencer la méthode d'adsorption d'éthyle violet sur le Charbon Actif en Poudre, tels que la concentration initiale du colorant, le rapport S/L (S = adsorbant, L = adsorbat), la vitesse d'agitation, le pH et la température.

III.6.1. Influence de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale est un facteur très important pour une adsorption efficace. Afin de mettre en évidence l'impact de la concentration en colorant sur l'adsorption, des expériences ont été menées à différentes concentrations (10 ppm, 15 ppm,

20 ppm et 25 ppm). Le colorant est mis en contact avec une masse de 0,05 g d'adsorbant dans un volume de 50mL de solution, pendant 90 minutes à une température de 23°C.

Selon la figure, il on remarque que l'augmentation de la concentration initiale du substrat entraîne une augmentation de la quantité adsorbée. Ce résultat démontre clairement que lorsque la concentration d'éthyle violet dans la solution est élevée, il y aura davantage de molécules qui se diffuseront vers la surface des sites des particules du support, ce qui entraînera une augmentation significative de la rétention.

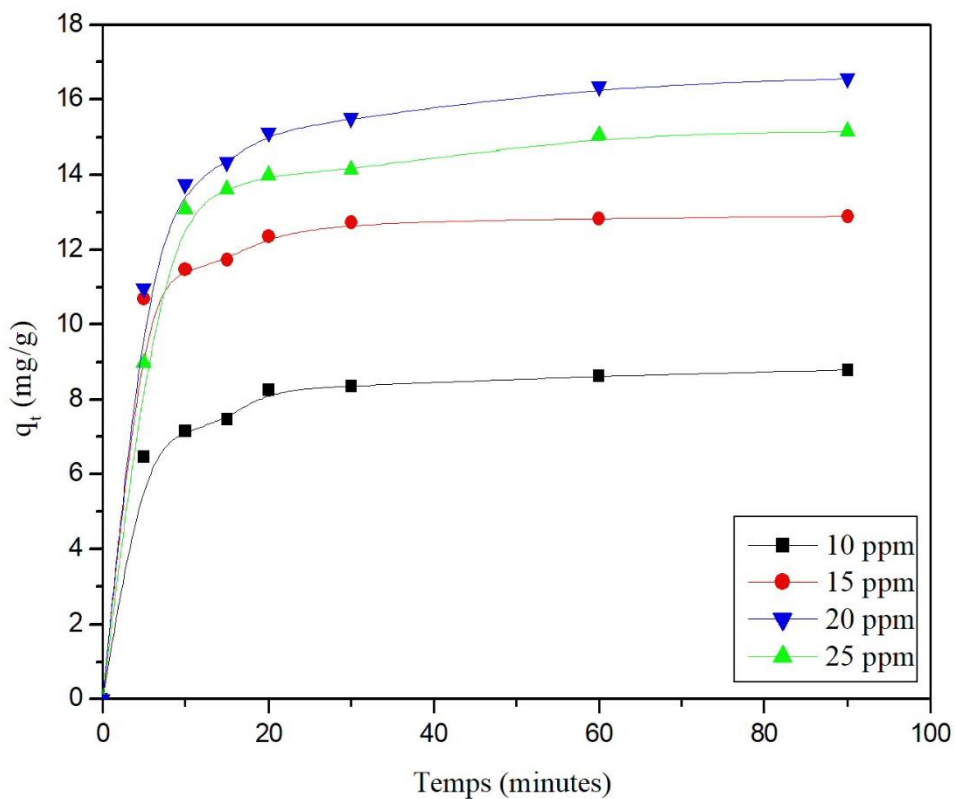


Figure III.6 : Influence de la concentration initiale d'éthyle violet sur sa rétention par le Charbon Actif en Poudre, $r = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 23^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$.

III.6.2. Influence du pH

Le pH initial des solutions de colorant est essentiel pour réguler le processus d'adsorption. La quantité adsorbée est influencée par cela, ce qui peut avoir un impact sur la charge de surface de l'adsorbant, le niveau d'ionisation de l'adsorbat ou le niveau de

dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant. L'étude expérimentale de l'impact de ce paramètre consiste à ajouter du H₂SO₄ (2 N) ou du NaOH (2 N) afin d'ajuster les solutions aux valeurs de pH désirées, tout en maintenant une concentration en substrat stable (5 ppm). La figure III.7 Montre que la quantité d'éthyle violet adsorbée sur notre adsorbant augmente avec l'augmentation du pH de la solution.

En réalité, lorsque les pH diminuent, le nombre de sites adsorbants chargés négativement diminue tandis que le nombre de sites de surface chargés positivement augmente, ce qui empêche l'adsorption des cations de colorants chargés positivement, en raison de la répulsion électrostatique de la répulsion.

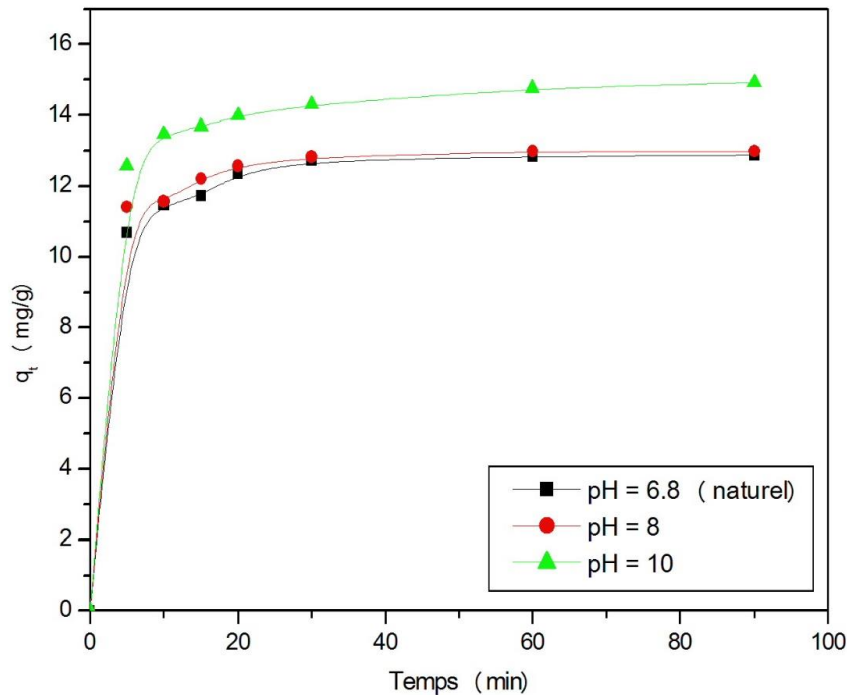


Figure III.7 : Influence du pH sur la rétention d'éthyle violet par le Charbon Actif en Poudre, [EV] = 5 ppm ; T° = 23°C ; V_{ag} = 250 tours/min ; r = 1g/l.

III.6.3. Influence de la température

Selon l'expérience, la température a deux impacts importants sur le processus d'adsorption. Le premier, associé à l'augmentation de (T°), encourage la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de

l'adsorbant (augmentation de la viscosité) tandis que le second, associé toujours à l'augmentation de (T°), peut avoir un impact sur la capacité d'adsorption. Ainsi, l'évaluation de la fonction thermodynamique ΔH a été effectuée. L'effet de la température sur les quantités adsorbées du colorant est illustré par les courbes de la figure III.8. L'augmentation de la température montre que la rétention d'éthyle violet sur notre bio adsorbant (le Charbon Actif en Poudre) est favorisée par ces courbes.

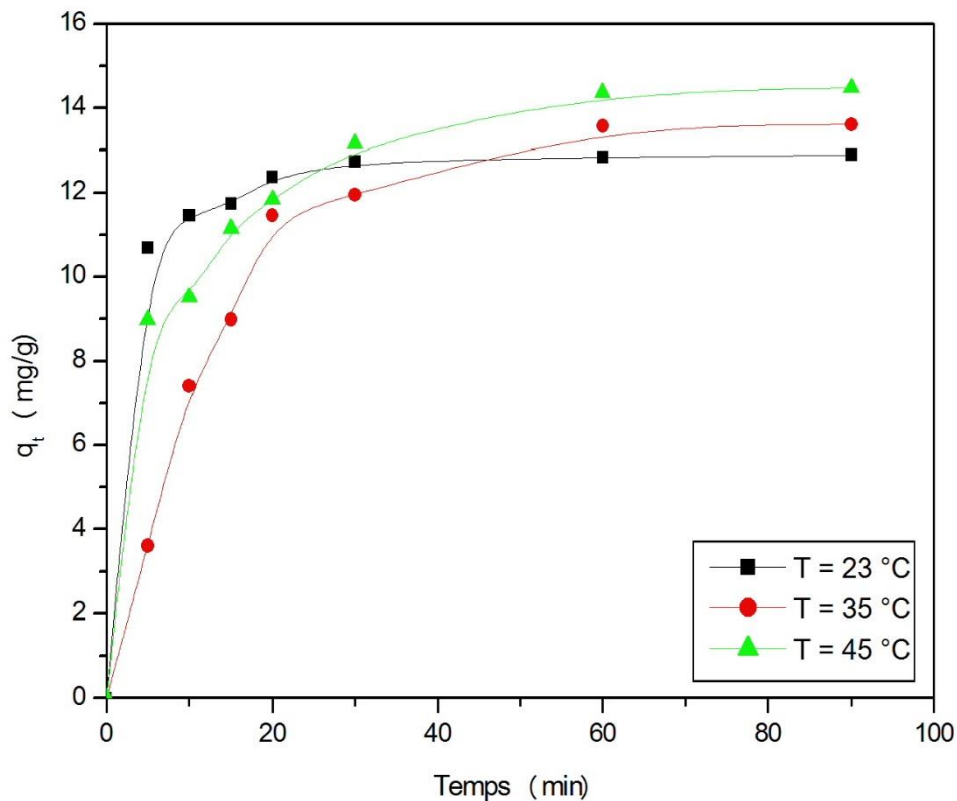


Figure III.8 : Influence de la température sur la rétention de l'Ethyle Violet par le Charbon Actif en Poudre [EV] = 15 ppm ; $r = 1\text{g/l}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

III.6.4. Influence du rapport S/L (dose d'adsorbant)

La figure III.9 illustre l'impact de la masse du Charbon Actif en Poudre sur l'adsorption du Ethyle Violet. D'après les résultats obtenus, il est démontré que l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel a un impact inverse sur la rétention.

Ainsi, cela a un impact sur la quantité de colorant adsorbée. En d'autres termes, une réduction de la masse du support conduit à une amélioration significative de la performance de fixation. Il est facile de comprendre cela, car l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation de la surface spécifique et donc du nombre de sites d'adsorption disponibles.

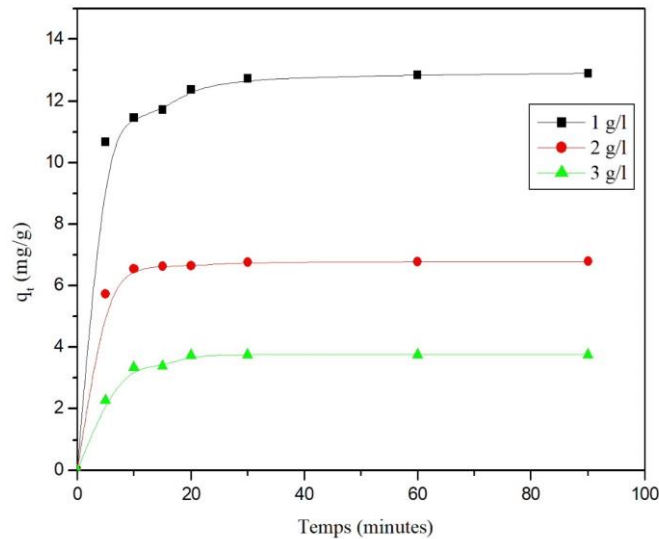


Figure III.9 : Influence du rapport S/L (masse d'adsorbant) sur la rétention de l'Ethyle Violet par le Charbon Actif en Poudre. [EV] = 15 ppm ; T° = 22°C ; pH libre ; V_{ag} = 250 tours/min.

III.7. Ordre de la cinétique d'adsorption

La littérature propose différents formalismes pour décrire la cinétique d'adsorption. Ainsi, dans cette étude, nous avons employé les lois cinétiques du premier et du second ordre :

La cinétique est du premier ordre : elle sera donc exprimée par la relation suivante [3] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Avec k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du premier ordre.

- q_t : la capacité d'adsorption au temps t (mg/g) .
- q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation devient :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_t t$$

Cette relation doit donc être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre.

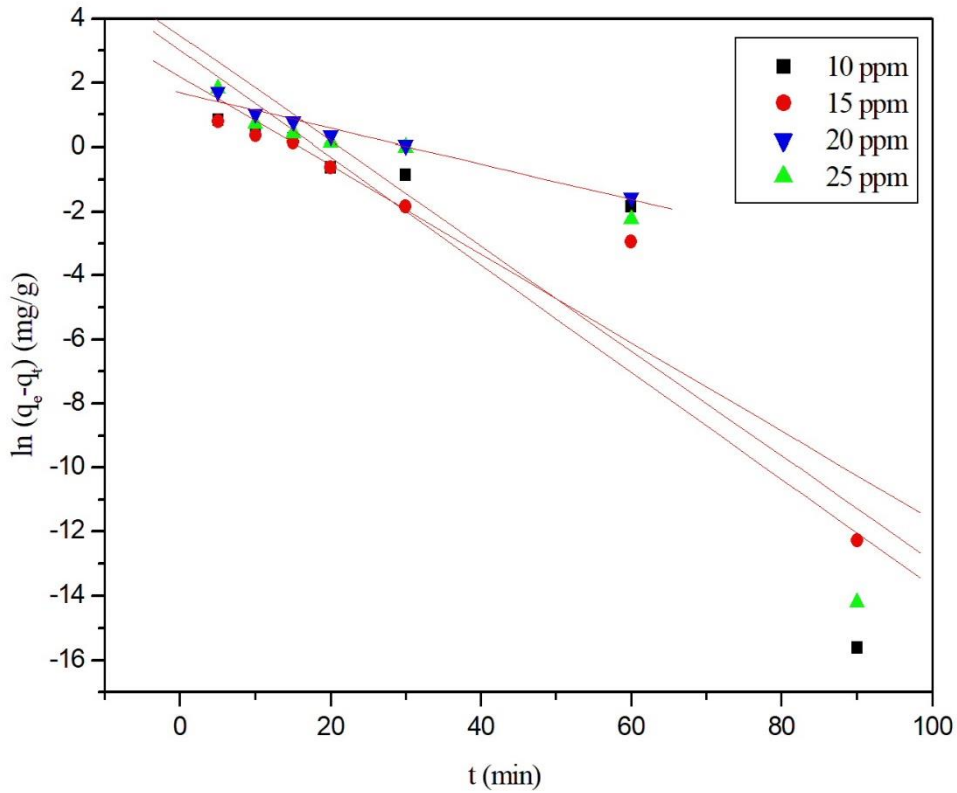


Figure III.10 : Rétention de l'Ethyle violet sur le Charbon Actif en Poudre : cinétique du 1^{er} ordre T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 250 tours/min.

- **La cinétique est du deuxième ordre** ; l'équation représentative de ce dernier est de la forme suivante [4]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)^2$$

k₂ : représente la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du deuxième ordre.

L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

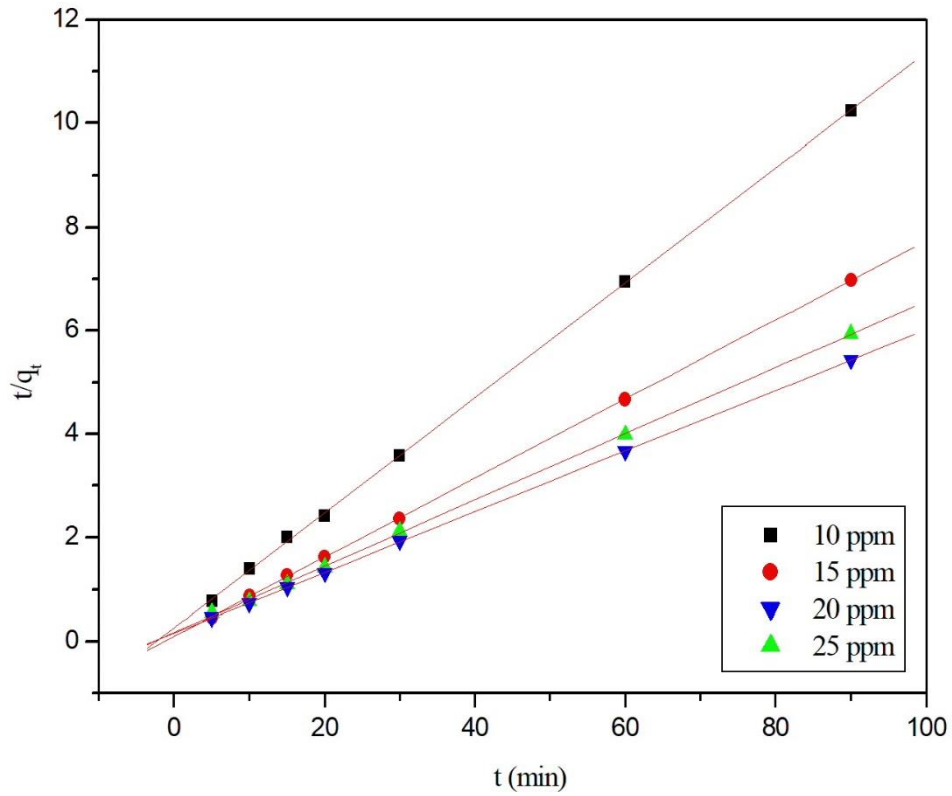


Figure III.11 : Rétion de l'Ethyle violet sur le Charbon Actif en Poudre : cinétique du 2^{ème} ordre T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 250 tours/min.

Tableau III.1 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre

Support	Cinétique 1 ^{er} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq
C.A.P	10	8,78692	20.6269	0.1674	0,78915	20,4595
	15	12,8903	9.0049	0.1382	0,8818	8,8667
	20	15,14768	32.4003	0.16391	0,83898	32,23639
	25	16,56118	5.4334	0.0553	0.97351	5,3781

Tableau III.2 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre.

Support	Cinétique 2 ^{ème} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	Δq
C.A.P	10	8,78692	9.004	0.210	0,9998	0,21708
	15	12,8903	13.090	0.600	0,9999	0,1997
	20	15,14768	15.6274	0.0240	0,9996	0,47972
	25	16,56118	17.056	0.0217	0,9999	0,49482

Les résultats des tableaux 1 et 2 démontrent une fois de plus que le processus d'adsorption du l'éthyle violet sur la Poudre du Charbon Actif est clairement caractérisé par une cinétique d'ordre 2, car les coefficients de corrélation R² obtenus sont plus proches de 1 et les résultats sont plus proches de 1. Les écarts Δq_e les plus faibles sont obtenus à partir de différentes équations cinétiques de deuxième ordre, qui sont en accord avec celles obtenues expérimentalement.

III.8. Etude des isothermes d'adsorptions

On a effectué des isothermes d'adsorption avec diverses concentrations initiales de colorant pour une concentration en support de 1g/L. Il faut attendre 90 minutes à une température de 22 °C et un pH libre, avec une vitesse d'agitation de 250 tour/min. De nombreuses approches théoriques ont été élaborées afin de décrire les isothermes d'adsorption.

Dans le cadre de notre recherche, nous examinerons les modèles de Langmuir, Freundlich Les équations linéarisées des différents modèles étudiés ont été utilisées pour traiter les résultats expérimentaux (figures III.12, III.13).

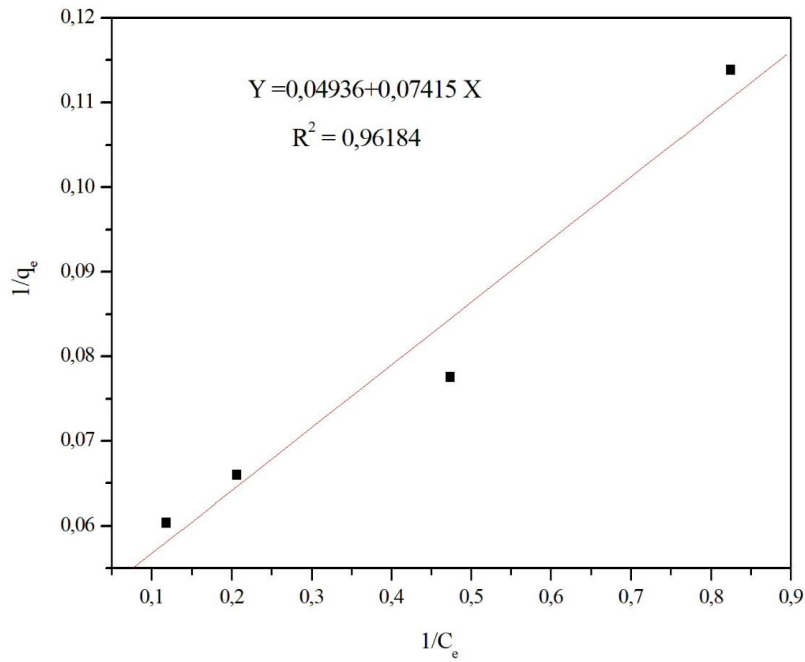


Figure III.12 : Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption de l'Ethyle Violet, sur le Charbon Actif en Poudre Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

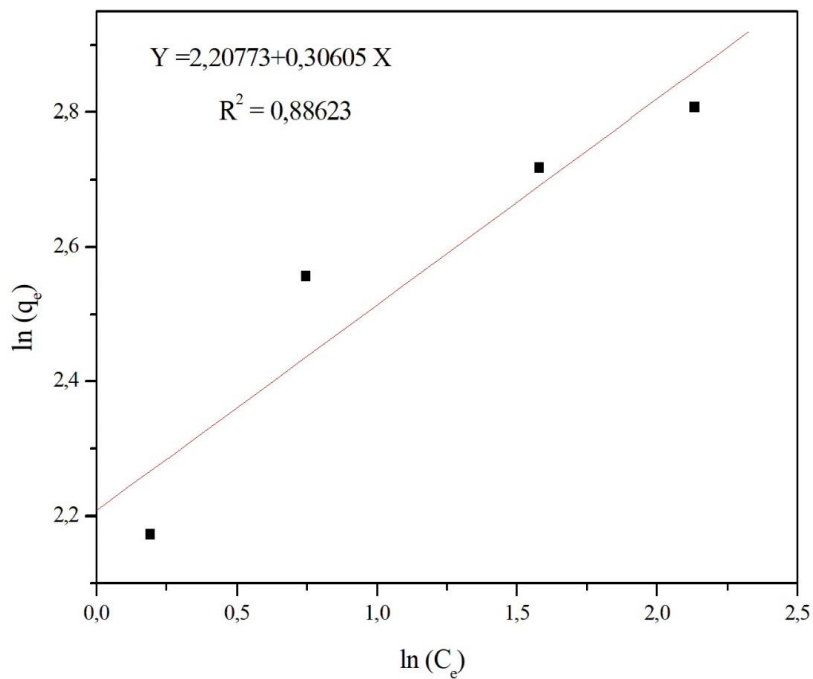


Figure III.13 : Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption de l'Ethyle Violet, sur le Charbon Actif en Poudre Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Tableau III.4 : Modèles théoriques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Modèles	Forme linéaire	Application
Langmuir $q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.
Freundlich $q_e = k_f \cdot C_e^n$	$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$	L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible d'une ou plusieurs monocouches d'adsorption sur la surface. De plus, les sites sont hétérogènes et ont des énergies de fixation différentes.

Tableau III.5 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le Charbon Actif en Poudre.

modèles	Equation	q _m (mg/g)	a (l/mg)	1/n (l/g) ⁿ	k _f (mg/g)	R ²
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	20,15	0,067	-	-	0.961
Freundlich	$\text{Ln}q_e = \text{Ln}k_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e$	-	-	0,30605	9,088	0.886

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour le support utilisé dans notre étude. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les

isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich. Le traitement des résultats expérimentaux a été réalisé dans un premier temps avec les deux équations linéarisées afin de déterminer les différentes constantes. Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau III-5. La linéarisation des équations de Langmuir a permis d'obtenir la capacité d'adsorption maximale q_m . Ce modèle est plus satisfaisant par rapport à celui de Freundlich pour la description du processus d'adsorption du substrat sur le Charbon Actif en Poudre car le coefficient de corrélation R^2 est le plus proche de 1. Cela signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées. La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,886 et une valeur de l'exposant $1/n$ inférieure à l'unité (0,306). D'après la classification proposée par Gilles *et al*, (1960), l'isotherme obtenue est de type L ($1/n < 1$), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores $< 20\text{Å}$). Cela signifie, donc, une diminution des sites d'adsorption disponibles, quand la concentration de la solution augmente. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le support est saturé lors du remplissage de la monocouche. Il aura donc de faibles interactions à la surface des deux adsorbants, comme l'ont signalé Avom *et al*, (2001), avec d'autres composés organiques. Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide, Monarrez, (2004). La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante.

III.9. Modèle expérimental de Taguchi et analyse statistique

Le Tableau III.6 présente la matrice orthogonale à trois niveaux et trois facteurs, les valeurs expérimentales obtenues lors de l'adsorption de l'EV et le rapport signal/bruit (S/B) calculé pour chaque essai en utilisant l'Éq :

$$\frac{S}{B} = -10 \log \left[\frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \right]$$

Tableau III.6 : Matrice expérimentale, réponses et rapport S/B.

Essai n°	pH	[EV] ppm	[CA] ppm	Elimination (%)	RAPPORT S/B
1	10	10	0,15	97,69	39,79
2	8	15	0,15	96,51	39,69
3	6	20	0,15	96,16	39,65
4	8	10	0,10	95,54	39,60
5	6	15	0,10	93,02	39,37
6	10	20	0,10	91,58	39,23
7	6	10	0,05	87,87	38,87
8	10	15	0,05	64,80	36,237
9	8	20	0,05	58,60	35,35

Par ailleurs, le **Tableau III.6** présente la réponse de l'analyse de Taguchi pour l'adsorption de l'EV sur charbon actif. Il est important de mentionner qu'un rapport S/B élevé est souhaitable car il indique un processus d'adsorption optimal et suggère les meilleurs niveaux pour chaque variable.

Tableau III.6 . Réponses pour les rapports signal/bruit.

Niveau	pH	[EV] ppm	[CA] ppm
1	39,30	39,43	36,82
2	38,22	38,43	39,40
3	38,42	38,08	39,72
Delta (Min – Max)	1,08	1,35	2,90
Ordre de priorité	3	2	1

Parmi les paramètres, la dose du charbon actif a le plus grand impact sur la performance du système, suivi par la concentration de colorant, et le pH de la solution, comme le montre l'analyse delta du rapport signal/bruit dans le **Tableau III.6**.

La **Figure III.14** illustre le rapport signal/bruit pour différents paramètres opérationnels. En général, on a constaté que l'augmentation de la dose du charbon actif améliore nettement le rapport signal/bruit du système, ce qui indique qu'une efficacité d'élimination plus élevée pouvait être atteinte. En revanche, le pH de la solution et la concentration de l'EV n'a amélioré la performance du système que pour des valeurs optimales, dans ce cas, pH = 10 et [EV] = 10 ppm, respectivement. Cela suggère qu'un pH basique et une concentration élevée de l'EV pourraient affecter négativement le processus d'adsorption.

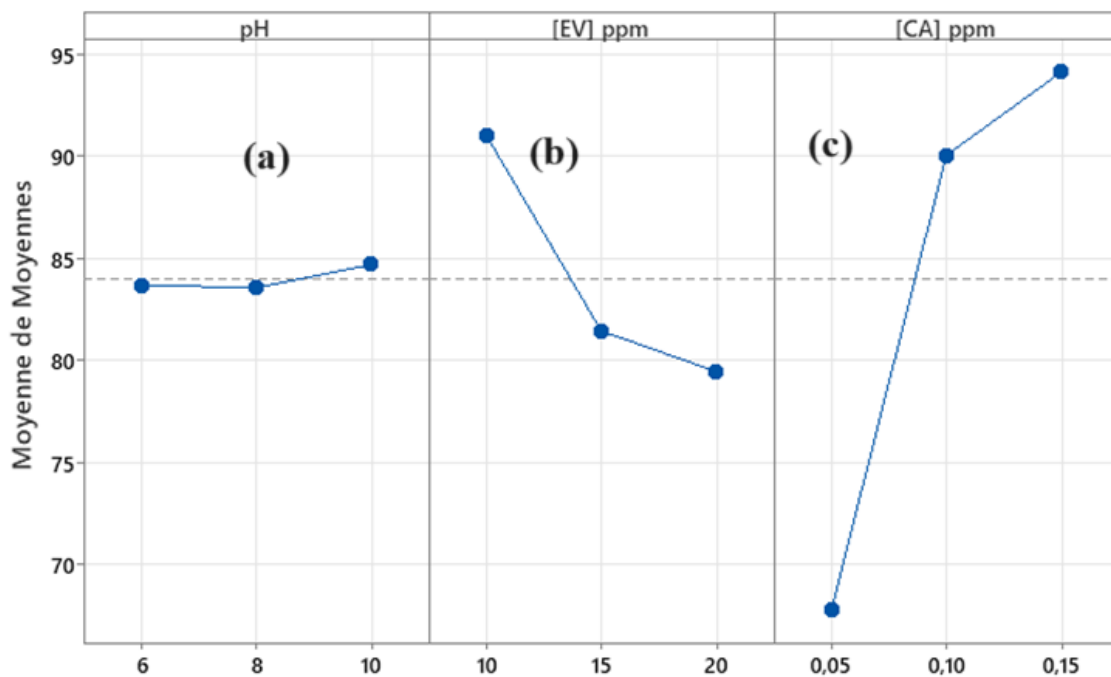


Figure III.14 . Effet principal des paramètres selon le rapport Signal/Bruit (S/B) plus-grand-est-meilleur c'est pour différents paramètres du processus. (a) pH de la solution, (b) Concentration de l'EV, (c) dosage de l'adsorbant.

La **Figure.III.14** montre le graphique des effets principaux en termes de rapport S/B du pourcentage d'élimination de l'EV par rapport à la dose d'adsorbant et au pH. D'après les graphiques, les niveaux de paramètres optimaux pour une efficacité maximale d'élimination étaient une dose de charbon actif de 0.15 g, une concentration de l'EV de 10 ppm et un pH de 10. Dans ces conditions optimales, l'efficacité prédite d'élimination était de **97,69%**. Le processus d'adsorption a été réalisé dans les conditions optimales

mentionnées ci-dessus et une efficacité expérimentale maximale d'élimination l'EV de **98,99%** a été obtenue. De plus, les résultats montrent que la dose de charbon actif avait le point maximal au niveau élevé ; le pH atteignait le point maximal au niveau élevé aussi et la concentration initiale de l'EV avait le point maximal au niveau bas. Cela suggère qu'une dose d'adsorbant insuffisante et un pH acide pourraient affecter négativement le processus d'adsorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

[1] **SIRAGI, D.B, MAAZOU et al** :« Elimination du chrome par du charbon actif élaboré et caractérisé à partir de la coque du noyau de Balanites Aegyptiaca, Sci. » 11(6) : 3050-3065., December (2017).

[2] **KLOBES, P**: «Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials». NIST. National institute of standards and technology, (2006)

[3] **SRIVASTAVA et al**: « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics».Colloids Surfaces A: Physicochem., Eng. Asp., 272, 89-104., (2006).

[4] **HO, Y.S.**: «Review of second order models for adsorption systems. » J. Hazard. Mater. B136 681-689.,(2006)

Conclusion générale

Cette recherche, dans le cadre plus large de la purification des eaux, visait à évaluer l'efficacité d'un bioadsorbant naturel, la poudre de cône de pin, pour traiter une solution de colorant cationique, l'Éthyle Violet. Elle a également examiné l'impact de plusieurs facteurs clés tels que la concentration, la quantité d'adsorbant, la température et le pH.

Divers paramètres ont été analysés pour améliorer et approfondir la compréhension du processus d'adsorption, en mettant en lumière l'importance de la texture du support, de sa capacité et de sa cinétique de rétention.

Les observations ont mis en évidence :

- L'étude sur l'adsorption a révélé que la fixation du colorant sur le support se produit rapidement, atteignant ensuite un état d'équilibre. Dans des conditions spécifiques telles que $[EV] = 10 \text{ ppm}$, $T = 22 \text{ °C}$ et $[C\acute{o}ne \text{ de pin}] = 0,05 \text{ g/50ml}$, le temps de contact optimal était de 90 minutes, entraînant une réduction de la couleur d'environ 70,4 %.
- Le point de charge nulle (pH_{PZC}) de notre support est de 7,70, ce qui indique que la surface du charbon actif est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 7,70, et négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 7,70. Le pH_{PZC} démontre également que le charbon actif en poudre utilisé possède une nature basique.
- Une influence positive sur la capacité et la vitesse d'adsorption du colorant sur le support a été observé en fonction de la concentration initiale du substrat, démontrant ainsi une grande disponibilité des sites de rétention.
- La quantité d'éthyle violet adsorbée sur notre adsorbant augmente à mesure que le pH de la solution augmente. En effet, une diminution du pH entraîne une réduction du nombre de sites d'adsorption chargés négativement, tandis qu'une augmentation du nombre de sites de surface chargés positivement entrave l'adsorption des cations de colorants chargés positivement en raison de la répulsion électrostatique.
- L'élévation de la température entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de notre colorant par la poudre de charbon actif, ce qui indique que cette réaction est endothermique. L'étude thermodynamique a également confirmé que le processus de rétention est spontané et de nature endothermique.

- L'augmentation de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel exerce un effet inverse sur la capacité d'adsorption. Autrement dit, une réduction de la masse du support entraîne une amélioration de l'efficacité de la fixation.
- En termes cinétiques, l'adsorption du colorant sur le support étudié suit un modèle de second ordre. Ainsi, la vitesse d'adsorption semble être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par sa diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant.
- Les isothermes d'adsorption de l'éthyle violet sur le support étudié sont mieux décrites par l'équation de Langmuir que par celle de Freundlich. Cela suggère que la surface du support est homogène et que l'adsorption se produit sur une monocouche, sans interaction entre les molécules adsorbées.
- Grâce à la méthode Taguchi, nous avons pu améliorer Les niveaux optimaux des paramètres pour une efficacité maximale d'élimination. Ces niveaux optimaux étaient une dose de charbon actif de 0,15 g, une concentration de l'EV de 10 ppm et un pH de 10. Dans ces conditions optimales, l'efficacité d'élimination prédite était de 98%.

Résumé

L'objectif de cette recherche est d'examiner l'adsorption d'un colorant basique de la famille des triphénylméthanes, l'éthyle violet, à travers un procédé physicochimique utilisant un bio adsorbant naturel, la poudre de cône de pin.

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) de notre charbon actif en poudre utilisé dans cette étude a été déterminé par la méthode d'équilibre de dérive et sa valeur a été mesurée à 7,70.

L'étude des facteurs tels que la concentration initiale en colorant, la masse du support, la température, le pH et la durée de contact a montré leur effet sur la cinétique et la capacité d'adsorption.

Le processus d'adsorption de notre colorant sur le bio-adsorbant préparé a suivi une cinétique apparente de deuxième ordre. De plus, les résultats obtenus ont été modélisés à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich, le modèle de Langmuir étant le plus représentatif.

Selon l'expérience de Taguchi, les paramètres optimaux pour une élimination maximale étaient une dose de charbon actif de 0,15 g, une concentration d'éthyle violet de 10 ppm et un pH de 10. Dans ces conditions, l'efficacité prévue d'élimination était de 98%.

Mots-clés : Éthyle violet, Poudre de cône de pin, Adsorption, Cinétique, Modèle de Taguchi

الملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تحضير فحم نشط على شكل مسحوق من مخروط الصنوبر، للحصول على مادة ماصة حيوية لإزالة صبغة كاتيونية، الإيثيل البنفسجي، من خلال الامتزاز الفيزيائي-الكيميائي. تم تحديد نقطة الشحنة الصفرية (pH_{PZC}) للحمح النشط المستخدم على شكل مسحوق عند 7.7 بواسطة طريقة توازن الانحراف.

أظهرت دراسة العوامل مثل التركيز الأولي للصبغة، وكتلة المادة الداعمة، ودرجة الحرارة تأثيرها على الحركية والقدرة الامتصاصية. تم وصف عملية الامتزاز للصبغة على المادة الماصة الحيوية بشكل جيد بواسطة حركية ظاهرية من الدرجة الثانية. تم استخدام نماذج لانجموير وفرويدلتش لنمذجة النتائج، وتبين أن نموذج لانجموير كان الأكثر تمثيلاً.

وفقاً لتجارب نموذج تاجوشي، كانت المعايير المثلى لتحقيق أقصى إزالة هي جرعة من الفحم النشط تبلغ 0.15 غرام من المادة الماصة، وتركيز أولي للإيثيل البنفسجي يبلغ 10 ppm و درجة حموضة (pH) تساوي 10. في هذه الظروف، كانت الفعالية المتوقعة للإزالة 98%.

الكلمات المفتاحية: الإيثيل البنفسجي، مسحوق مخروط الصنوبر، الامتزاز، الحركية، نموذج تاجوشي.

Abstract

The aim of this research is to examine the adsorption of a basic colorant of the triphenylmethane family, violet ethyl, through a physicochemical process using a natural bioadsorbent, pine cone powder.

The zero-point charge (pH_{PZC}) of our powdered activated carbon used in this study was determined by the drift equilibrium method, and its value was measured at 7.70.

The study of factors such as initial coloring concentration, medium mass, temperature, pH and contact duration showed their effect on kinetics and adsorption capacity.

The adsorption process of our dye on the prepared bio-adsorbent followed an apparent second-order kinetics. In addition, the results obtained were modeled using the Langmuir and Freundlich models, with the most representative being the Langmuir model.

According to the Taguchi experiment, the optimal parameters for maximum elimination were an active carbon dose of 0.15 g, a purple ethyl concentration of 10 ppm and a pH of 10. Under these conditions, the expected elimination efficiency was 98%.

Keywords: Purple ethyl, Pine cone powder, Adsorption, Kinetic, Taguchi Model

