

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique
Département de Chimie.
Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

Présenté par :

Chahinez MOULAT

Nesrine FORLOU

THEME :

**TRAITEMENT D'UNE SUBSTANCE POLLUANTE PAR LE
CHARBON ACTIF À BASE DES GRAINES DE FIGUE DE
BARBARIE**

Soutenu le : 21/06/2023

Devant le jury composé de :

Président : A. BENMALTI

Université de Mostaganem

Examineur : F. ABDEDDAIM

Université de Mostaganem

Encadrant : A. BELAYACHI-HADDAD

Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022-2023

Remerciements

Avant tout, nous remercions notre *grand Dieu ALLAH* le tout puissant qui nous a donné l'envie et la force pour mener à terminer ce travail.

Nous remercions chaleureusement, notre encadreur Madame **Belayachi Amel**, pour ses compétences scientifiques, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter nos réflexions.

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury Monsieur **Benmalti** et Madame **Abdeddaim** qui nous ont honorées par leur participation dans l'évaluation de notre travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques et constructifs pour nous à nous améliorer et de percer dans notre domaine.

Nous remercions également Madame Dlali Halima pour sa gentillesse, son aide et ses conseils.

Nous remercions également l'ensemble de personnel du laboratoire pédagogique et laboratoire de recherche SEA2M de la faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique pour leurs accueils chaleureux et leurs aides.

Sans oublier tous nos enseignants et à toute la promotion M2 Chimie Appliquée 2023, on vous remercie tous pour cette incroyable année et un grand merci à tous ce qui nous a aidés de près ou de loin.

MERCI A TOUS

Dédicace

Je tiens de dédier cet humble travail :

*A l'être le plus cher de ma vie, la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, **ma mère***

*A mon support dans ma vie, mon précieux offre du dieu, **mon cher père***

*Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour que j'ai toujours eu pour vous. Merci énormément pour leur appui, leurs encouragements, leur soutien, leurs sacrifices et leurs prières tout au long mon parcours universitaire, que **Dieu** le tout puissant, les préserve et les procure santé et longue vie.*

*A mes très chers frères, **Abdarrahmen** et **Yacine**, à ma très chère sœur **Titouha**, et à mon beau-frère **Sofiane**, pour leurs présence à mes côtés, que **Dieu** vous donne bonheur, réussite et surtout santé.*

*A ma petite nièce, **Tasnim Eline**, tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille.*

*A mes chères tantes, **Hind**, **Imen**, **Bouchra** et **Chahra**.*

*A mes petites cousines d'amour **Rihem** et **María**.*

*A mon grand-père **Dlali Ahmed**, j'implore mon **Dieu** pour qu'il t'accorde une bonne santé et une longue et joyeuse vie.*

*A la mémoire de mes grands-mères **Fatíha**, **Yamína**, et mon grand-père **Ahmed**, puisse **Dieu**, les garde dans son vaste paradis.*

*A mon adorable binôme, **Nessrine**, pour son entente et sa sympathie, pour le soutien moral et l'aide qu'elle m'a toujours accordé.*

*A mes meilleures amies, **Hayet** et **Abir**, ma source de joie et d'affection.*

A tous mes ami(e)s, et tous mes camarades de la promotion 2018.

A toute ma famille et toutes les personnes qui m'aiment et que j'aime.

CHAHINEZ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

*A Celui qui m'a fait une femme, ma Source de vie à mon support qui était toujours à mes côtés, à l'amour de ma vie, **papa**.*

*A la lumière de mes jours, la Source de mes efforts, la flamme de mon cœur et mon bonheur, ma **maman** que j'adore.*

*A mon adorable petite sœur, ma jumelle **Yousra**, qui sait toujours comment procurer la joie et le bonheur pour moi, que **Dieu** te protège ma princesse adorée.*

*A mon médecin préférée, ma sœur **Djihad**, avec qui j'ai partagé toute ma vie, et j'espère que **Dieu** nous gardera toujours ensemble.*

*A ma grande sœur **Asma**, merci pour ton soutien morale et encouragement tout le long de la réalisation de ce mémoire, que **Dieu** te protège, et réalise t'es rêves.*

*A mon très cher frère **Ilyes**, merci d'être la personne que tu es.*

*A mes chères tantes, **Zohra, Houria, Salima, Houaria et Fatima** et à mes chers oncles **Djamel et mehieddine** qui m'aiment et que j'aime.*

*A la mémoire de mes grands-parents **Hadja halima, Hadja khiera, Hadj benabdellah, Hadj mohamed** et tata aicha, puisse **Dieu**, les gardes dans son vaste paradis.*

*A toute ma famille **Forlou et Sghiere** que **Dieu** vous bénisse .*

*A mes meilleures amies **Mounira, Rania, Hadjer et Aya**, vous êtes l'une des rares personnes dans ma vie, merci d'être toujours là pour moi et que **Dieu** garde notre amitié pour toujours.*

*Sans oublier mon binôme **Chahinez**, pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ces années, que **Dieu** garde notre amitié.*

NESRINE

Résumé

Dans notre étude, nous avons procédé à l'élimination du colorant Rouge de Nylosane (2RBL) en solution par l'adsorption sur un charbon actif préparé au laboratoire à partir des graines de figes de barbarie. Le Rouge de Nylosane est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen.

Les effets de divers paramètres ont été étudiés tels que le temps, la dose d'adsorbant, le pH et la température pour évaluer la capacité d'adsorption. L'application des modèles connus de Langmuir et Freundlich ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption.

Ces résultats montrent que le charbon actif à base des graines de figes de barbarie a un pouvoir d'adsorption très élevé pour concurrencer d'autres adsorbants usuellement utilisés pour l'élimination des colorants tels que le Rouge de Nylosane de sa solution aqueuse.

Mots clés : Rouge de Nylosane, adsorption, charbon actif, graines de figes de barbarie.

Liste des Tableaux

| | |
|---|----|
| Tableau I.1 : Famille des colorants. | 03 |
| Tableau II.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. | 09 |
| Tableau III.1 : Composition chimique des graines de la figue de barbarie. | 26 |
| Tableau III.2 : Composition en minéraux de la graine de figue de barbarie. | 26 |
| Tableau III.3 : Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%). | 27 |
| Tableau IV.1 : Quelques propriétés chimiques du Rouge de Nylosane physico. | 29 |
| Tableau IV.2 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN. | 38 |
| Tableau IV.3 : Les valeurs des temps, doses, pH et températures pour le biosorbant et le charbon actif à base des graines de figues de barbarie. | 39 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : L'indigo. | 05 |
| Figure I.2 : Lichen. | 05 |
| Figure I.3 : Champignons. | 05 |
| Figure II.1 : Représentation particulière de l'adsorption. | 08 |
| Figure II.2 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre. | 13 |
| Figure II.3 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre. | 14 |
| Figure II.4 : Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra particule. | 14 |
| Figure II.5 : Représentation graphique de l'équation de Langmuir. | 16 |
| Figure II.6 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich. | 17 |
| Figure III.1 : Charbon actif en poudre. | 18 |
| Figure III.2 : Charbon actif granulé. | 19 |
| Figure III.3 : Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant. | 20 |
| Figure III.4 : Représentation schématique des différents types des pores. | 21 |
| Figure III.5 : Le figuier de Barbarie. a- la plante, b- les cladodes, c- les fleurs, d- les fruits, e- les graines, f- la poudre des graines. | 24 |
| Figure III.6 : Photographie d'une coupe transversale de la graine de la figue de barbarie. | 25 |
| Figure III.7 : Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB). | 25 |
| Figure IV.1 : Structure moléculaire du Rouge de Nylosane. | 31 |
| Figure IV.2 : La courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane. | 32 |
| Figure IV.3 : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps. | 33 |
| Figure IV.4 : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose. | 34 |
| Figure IV.5 : Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH. | 35 |
| Figure IV.6 : Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane. | 36 |
| Figure IV.7 : Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane. | 37 |
| Figure IV.8 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane. | 38 |
| Figure IV.9 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Rouge de Nylosane. | 38 |

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Remerciements | i |
| Dédicace | ii |
| Dédicace | iii |
| Résumé | iv |
| Liste des Tableaux..... | v |
| Liste des figures | vi |
| Introduction générale..... | 1 |

Chapitre I : Les colorants

| | |
|--|---|
| I.1. Définition | 3 |
| I.2. Classification des colorants..... | 3 |
| I.2.1. Classification chimique..... | 3 |
| I.2.2. Classification tinctoriale | 4 |
| I.3. La nature des colorants | 4 |
| I.3.1. Colorants naturels | 5 |
| I.3.2. Colorants synthétiques | 6 |
| I.4. Utilisation des colorants..... | 6 |
| I.5. Toxicité des colorants | 6 |
| I.5.1. Environnement..... | 6 |
| I.5.1.1. Eutrophisation | 6 |
| I.5.1.2. Couleur, turbidité et odeur | 7 |
| I.5.2. La santé | 7 |

Chapitre II : Adsorption

| | |
|-------------------------------------|---|
| II.1. Définition..... | 8 |
| II.2. Nature d'adsorption | 8 |
| II.2.1. L'adsorption chimique..... | 8 |
| II.2.2. L'adsorption physique | 9 |

| | |
|--|----|
| II.2.3. La différence entre la chimisorption et la physisorption | 9 |
| II.3. Les facteurs influençant l'adsorption | 9 |
| II.3.1. Nature de l'adsorbant | 10 |
| II.3.2. Nature de l'adsorbat | 10 |
| II.3.3. Concentration..... | 10 |
| II.3.4. Vitesse d'adsorption..... | 10 |
| II.3.5. pH de la solution..... | 10 |
| II.3.6. La température..... | 10 |
| II.4. Etude des paramètres thermodynamiques | 11 |
| II.5. Modèles cinétiques d'adsorption..... | 11 |
| II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo première ordre..... | 12 |
| II.5.2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre | 13 |
| II.5.3. Diffusion intra particule..... | 14 |
| II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption..... | 14 |
| II.6.1. Modèle de Langmuir | 14 |
| II.6.2. Modèle de Freundlich..... | 16 |

Chapitre III : Charbon actif

| | |
|---|----|
| III.1. Définition | 17 |
| III.2. Classification des charbons | 17 |
| III.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)..... | 17 |
| III.2.2. Charbon actif granulé | 17 |
| III.3. Propriétés du charbon actif..... | 18 |
| III.3.1. La surface spécifique..... | 18 |
| III.3.4. Indice d'iode..... | 19 |
| III.3.5. La teneur en cendres..... | 19 |
| III.4. Structure du charbon actif | 19 |
| III.5. Le figuier de barbarie | 20 |

| | |
|--|----|
| III.5.1. Origine..... | 20 |
| III.5.2. Appellations du figuier de Barbarie | 20 |
| III.5.3. Description | 20 |
| III.5.4. Composition chimique de la figue de barbarie..... | 22 |
| III.5.5. La graine de la figue de barbarie | 22 |
| III.5.5.1. Description morphologique..... | 22 |
| III.5.5.1.1. L’endosperme..... | 23 |
| III.5.5.1.2. Le péricarpe..... | 24 |
| III.5.5.2. Composition chimique des graines de la figue de barbarie..... | 24 |
| III.5.5.2.1. Sucre..... | 24 |
| III.5.5.2.2. Acides aminés et minéraux | 24 |
| III.5.5.2.3. Fibres..... | 25 |
| III.5.5.2.4. Lipides et les protéines..... | 25 |
| III.5.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes | 26 |

Chapitre IV : Expérimentations

| | |
|--|----|
| IV.1. Introduction..... | 27 |
| IV.2. Le colorant rouge de Nylosane (N-2RBL)..... | 27 |
| IV.3. Matériels et méthodes d’analyse | 28 |
| IV.3.1. Mesure de pH..... | 28 |
| IV.3.2. Mesure de l’absorbance | 28 |
| IV.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption..... | 29 |
| IV.4.1. Procédures opératoires | 29 |
| IV.4.2. Résultats et discussions | 29 |
| IV.4.2.1. Etablissement de la courbe d’étalonnage | 29 |
| IV.4.2.2. Détermination du temps d’équilibre | 30 |
| IV.4.2.3. Effet de la dose de l’adsorbant..... | 30 |
| IV.4.2.4. Influence du pH sur l’adsorption | 31 |

| | |
|--|-----------|
| IV.4.2.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane..... | 32 |
| IV.4.2.6. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane | 33 |
| IV.4.2.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption..... | 33 |
| IV.5. Étude comparative..... | 36 |
| Conclusion générale | 38 |
| Références bibliographiques | 39 |

Introduction générale

La protection de l'environnement devient de plus en plus visible et est devenue l'une des principales préoccupations de nos dirigeants, et de l'ensemble de populations. Elle vise à éliminer ou limiter les conséquences des activités humaines. La pollution est une destruction de l'environnement par des produits qui se diffusent dans plusieurs milieux, notamment aquatiques.

Il est important d'avoir l'eau en quantité suffisante et en qualité garantissant une vie saine, durable et sans danger à long terme [1]. Sa pollution est provoquée par l'homme et ses tâches.

La pollution des eaux qui affecte les rivières, les mers, les nappes, les lacs ... est accidentellement ou volontairement engendrée par les eaux usées d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants...) . Elle constitue une source de dégradation de la qualité des eaux et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les colorants sont largement utilisés dans les secteurs industriels, tels que les teintures des textiles, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques [2]. Les colorants sont des substances toxiques responsables de la coloration des eaux. Par conséquence, leur rejet dans la nature est susceptible d'entraîner des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement.

Il existe plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques qui ont été testées pour traiter les effluents chargés en colorants, ces méthodes impliquent la filtration sur membrane, l'échange d'ions, la précipitation, l'irradiation et l'ozonation [3].

Parmi les procédés de traitement des rejets liquides, l'adsorption est une technique qui a déjà démontré sa capacité et son efficacité à traiter les composés toxiques. Cependant, son efficacité dépend essentiellement de la nature du support utilisé comme adsorbant.

Dernièrement le charbon actif est l'adsorbant le plus largement utilisé en considération de sa grande capacité d'adsorption des substances organiques dissoutes, dû essentiellement à sa grande surface spécifique [4].

L'objectif de ce travail, est de démontrer l'efficacité du charbon actif préparé à base de graines de figes de barbarie ainsi que la méthode d'adsorption pour l'élimination du colorant rouge de Nylosane (N-2RBL) en solution synthétique.

Ce manuscrit comporte 4 chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons un aperçu bibliographique sur les colorants.

Dans le second chapitre, nous présentons les données bibliographiques sur le procédé d'adsorption

Dans le troisième chapitre, nous présentons les généralités sur le charbon actif et ces principales caractéristiques.

Le quatrième et le dernier chapitre, est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et à leur interprétation avec une étude comparative entre l'utilisation du charbon actif préparé à partir des graines de figues de barbarie et son biosorbant.

I.1. Définition

Le colorant est défini comme un composé chimique organique insaturé de composition complexe, difficile à dégrader qui possède deux propriétés spécifiques indépendantes l'une de l'autre : la transformation de la couleur avec le milieu dans lequel il est introduit et l'aptitude à être fixé sur un support afin de lui donner une teinture tels que les textiles, papier, aliments...

D'une manière générale, les matières colorantes étaient d'origines végétales ou mêmes animales. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivés des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [5].

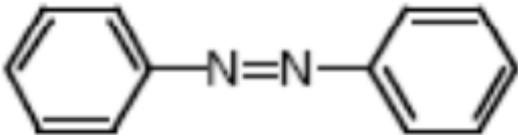
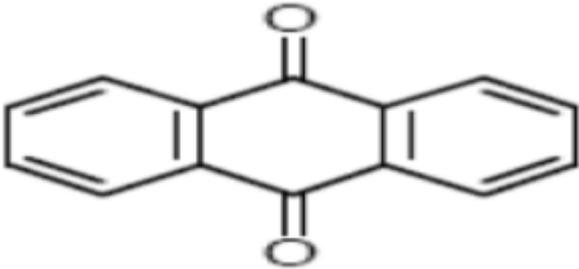
I.2. Classification des colorants

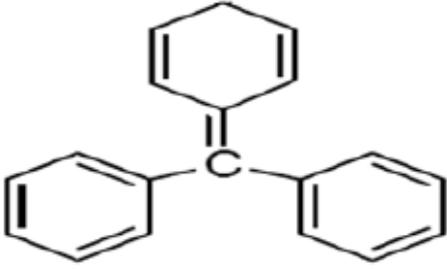
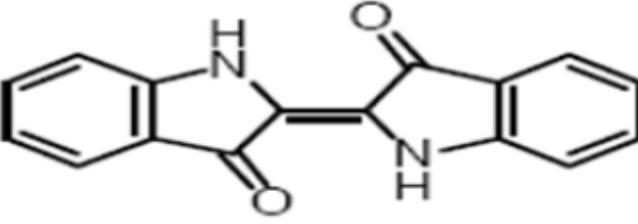
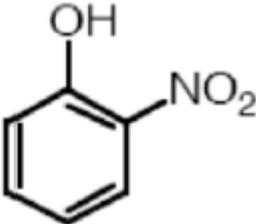
Les principales classifications des colorants rencontrés dans l'industrie sont basées sur leur structure chimique et leur mode d'application aux différents substrats, ils peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [6].

I.2.1. Classification chimique

Les colorants sont classés à partir de leur structure chimique dépendant de la nature du groupe chromophore [7].

Tableau I.1. Famille des colorants.

| Colorants | Structures |
|---------------------------------|--|
| Les colorants azoïques |  |
| Les colorants anthraquinoniques |  |

| | |
|---|---|
| Les colorants triphénylméthanés |  |
| Les colorants indigoïdes |  |
| Les colorants nitrés et nitrosés |  |

I.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale repose sur la solubilité des colorants dans l'eau.

On a des colorants solubles dans l'eau :

- Colorants acidesouanioniques.
- Colorants basiquesoucationiques.
- Colorants complexes métalliques.
- Colorants réactifs.

Et des colorants insolubles dans l'eau ont été rencontrés après les difficultés avec la teinture des acétates de cellulose (cette catégorie est soluble dans des milieux autres que l'eau). Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemples colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [8,9].

I.3. La nature des colorants

Il existe deux types de colorants : les colorants naturels et les colorants synthétiques.

I.3.1. Colorants naturels

Les colorants naturels sont beaucoup moins nombreux que les colorants synthétiques. Ils proviennent de sources végétales telles que les plantes, les arbres, ainsi que d'autres sources organiques comme les champignons et les lichens. Parmi les colorants naturels les plus couramment utilisés, on retrouve principalement ceux de couleur jaune.

Les colorants naturels ont un avantage d'être généralement sans danger pour la santé humaine, on trouve deux catégories : les colorant à mordant sont peu solubles dans l'eau et les colorants de cuve (l'indigo et la pourpre).



Figure I.1. Indigo.



Figure I.2. Lichen.



Figure I.3. Champignons.

I.3.2. Colorants synthétiques

On en trouve pleins de colorants synthétiques qui ont progressivement supplanté les colorants naturels. La mauvéine, le premier colorant de synthèse a été découvert par hasard, par le chimiste Britannique W.H.Perkin en 1856 [10], obtenue à partir de l'aniline. Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés aromatiques conjugués tels que le benzène, issu de la distillation de la houille, c'est pour cette raison que les colorants synthétiques sont communément appelés colorants de goudron de houille.

I.4. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examine l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration [11].

Les grands domaines d'application et utilisation des colorants sont nombreux, dont voici quelques-unes essentielles :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir : (textile à usage vestimentaires, de décoration, de bâtiment, textile à usage médicale [12]...).
- Dans l'industrie de matières plastiques et élastomères : (pigment).
- Dans l'industrie du bâtiment (pigment des peintures, céramiques...).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans l'industrie des cosmétiques (colorants capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie : (papier, encre).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles (industrie automobile ...).

I.5. Toxicité des colorants

Les colorants les plus toxique sont les diazo et les cationiques. L'emploi massif de ces colorants peut entrainer des dangers soit sur l'environnement ou l'être humain à cause de la toxicité de ces composés.

I.5.1. Environnement

I.5.1.1. Eutrophisation

Lors de la fabrication et le traitement des colorants des différents ions peuvent être libérés dans le milieu naturel. Par exemple les nitrates issus de l'action des microorganismes sur les colorants et les phosphates utilisés en tant que détergents, leur consommation par le milieu aquatique cause leur

prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement des eaux en oxygène par inhibition de la photosynthèse.

I.5.1.2. Couleur, turbidité et odeur

La présence des colorants dans l'eau induit l'apparition des mauvais goûts, une odeur indésirable et des colorations anormales. Les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau bloquant la photosynthèse des plantes aquatiques [13].

I.5.2. La santé

Les chercheurs ont prouvé que certains colorants peuvent être :

- Mutagènes.
- Contenir des substances cancérigènes.
- Avoir des actions sur le système nerveux central.
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes.
- Augmentation de la perméabilité intestinale [14].
- Entraîner des cancers de la thyroïde et des tumeurs des glandes surrénales.

II.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de la concentration des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide solide-gaz [15].

On appelle le solide l'adsorbant sur laquelle s'adsorbe la substance et la molécule qui s'adsorbe est nommée l'adsorbat, ou bien pour éviter toute confusion avec l'adsorbant on peut l'appeler le soluté [16].

L'adsorption peut aussi être définie par la transformation d'une matière ou le passage d'une espèce chimique de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface d'un solide. D'une manière générale est un phénomène de surface par lequel des atomes d'un adsorbat se fixent sur une surface d'un adsorbant selon divers processus [17].

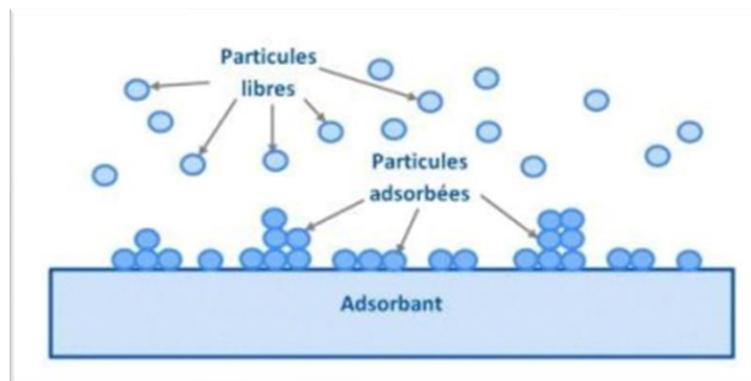


Figure II.1. Représentation particulaire de l'adsorption.

II.2. Nature d'adsorption

On peut distinguer deux types d'adsorption physique et chimique selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu.

II.2.1. L'adsorption chimique

La chimisorption, également appelée adsorption chimique, est un processus d'adsorption qui se produit lorsque des liaisons chimiques se forment entre les molécules adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons peuvent être de nature covalente ou ionique.

La chimisorption est essentiellement irréversible et ne peut être accumuler sur plus d'une mono couche. Ce type d'adsorption nécessite des chaleurs élevées comprises entre 20 et 200 Kcal/mol [18] et il mise en jeu une enthalpie élevée [19].

II.2.2. L'adsorption physique

Les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide (adsorbant) sont des liaisons faibles de type force de Van Der Waals [20], ainsi que des liaisons hydrogènes.

Ce type d'adsorption se produit à basses températures, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches avec des chaleurs d'adsorption inférieure à 200 Kcal/mol [21].

II.2.3. La différence entre la chimisorption et la physisorption

Le tableau ci-dessous regroupe quelques caractéristiques de ces deux types d'adsorption.

Tableau II.1. Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|--------------------------|--|------------------------------------|
| Adsorbant | Tous les solides | Quelques solides |
| Adsorbat | Tous les gaz en dessous de la température critique | Quelques gaz réactifs chimiquement |
| Type de liaison | Liaison de Van Der Waals | Liaison chimique |
| Température de processus | Basse température | A haute température |
| Chaleur d'adsorption | Basse | Élevée |
| Type de formation | Formation en multicouche et monocouche | Formation en monocouche |
| Réversibilité | Hautement réversible | Souvent irréversible |
| Cinétique | Rapide, indépendante de la température | Très lente |
| L'énergie mise en jeu | Faible | Elevée |

II.3. Les facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants :

II.3.1. Nature de l'adsorbant

On peut classer les adsorbants en : adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour substances non polaires. L'adsorbant polaire, adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés [22].

II.3.2. Nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatique possédant le même nombre de carbone [23]. 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.

II.3.3. Concentration

On observe en général, pour des faibles concentrations de produit a dissous, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich.

Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

II.3.4. Vitesse d'adsorption

L'adsorption physique en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on croit la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles on effectue à température élevée la décoloration de solution par les adsorbants solides [24].

II.3.5. pH de la solution

Le pH de la solution influe sur l'ionisation des fonctions de surface, et par suite sur la charge globale de l'adsorbant : une meilleure adsorption est obtenue lorsque, cette charge globale de signe opposé à l'ion du colorant, est importante. Par ailleurs l'ionisation du colorant peut aussi être partielle et donc dépendante du pH de la solution.

II.3.6. La température

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

II.4. Etude des paramètres thermodynamiques

Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.1})$$

ΔH : L'enthalpie qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante.

ΔS : L'entropie qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

D'une façon générale, la variation ou la transformation du phénomène l'adsorption est toujours accompagnée d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$).

L'équation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz (ΔG) associée à l'équation obtenue par intégration de Van'tHoff :

$$\Delta G^\circ = -R.T.LnK_d \quad (\text{II.2})$$

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

$$Ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{II.3})$$

Avec :

- K_d : Constante de distribution d'adsorption.

- R : Constante des gaz parfaits (8.314 J/mol.K).

- T : Température (K).

II.5. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption représente l'étude de la vitesse d'adsorption du soluté à la surface de l'adsorbant. Elle a un intérêt considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible [25,26], parmi ces modèles, on retient :

II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo première ordre

Le modèle cinétique du pseudo première ordre été suggéré par Lagergren, ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

Il est exprimé par la relation suivante [27]:

$$\frac{dq}{dt} = k^1(q_e - q_t) \quad (\text{II.4})$$

L'intégration de l'équation une donne l'équation linéaire suivante :

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{II.5})$$

Avec :

- k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre (*heure⁻¹*).
- q_t : la capacité d'adsorption (*mg/g*) du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t .
- q_e : la capacité d'adsorption (*mg/g*) du soluté à la saturation en monocouche à l'équilibre.
- t : temps de contact (*heure*).

On trace $\log (q_e - q_t)=f(t)$, on obtient une droite nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\log (q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à $k_1 / 2.303$ et une ordonnée à l'origine égale à $\log q_e$.

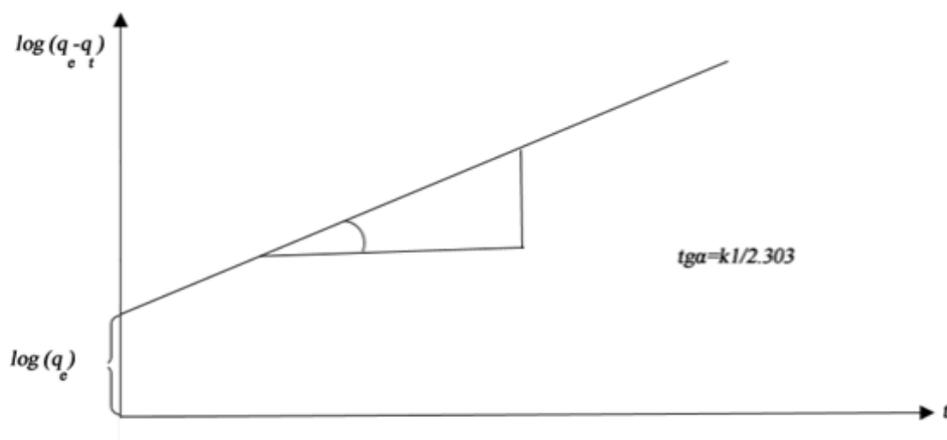


Figure II.2. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.

II.5.2. Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

C'est un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption [28] par la formule ci-après :

$$\frac{dq}{dt} = k^2(q_e^2 - q_t)^2 \tag{II.6}$$

Après l'intégration et la linéarisation de cette équation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k^2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} \cdot t \tag{II.7}$$

Avec :

- k₂** : constante de vitesse apparente du pseudo deuxième ordre.
- q_{e2}** : capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g).
- q_t** : quantité du colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t.
- h** : qui correspond à k₂q_{e2}², est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer la capacité d'adsorption du matériau à la saturation (q_{e2}) et la constante de vitesse du deuxième ordre k₂.

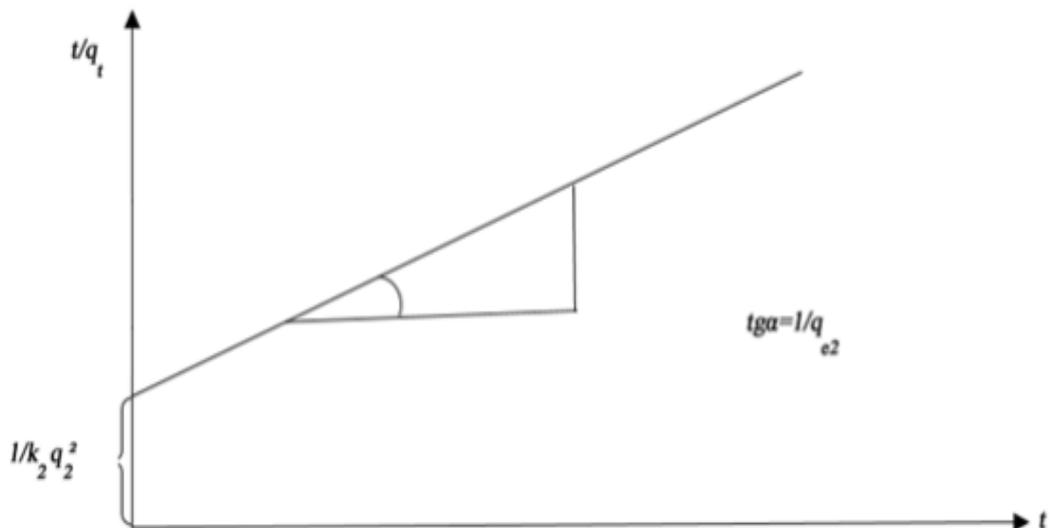


Figure II.3. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.

II.5.3. Diffusion intra particule

La vitesse de diffusion intra particule est déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{II.8})$$

- k_{int} : constante de la vitesse de diffusion ($\text{mg/g.min}^{-1/2}$).

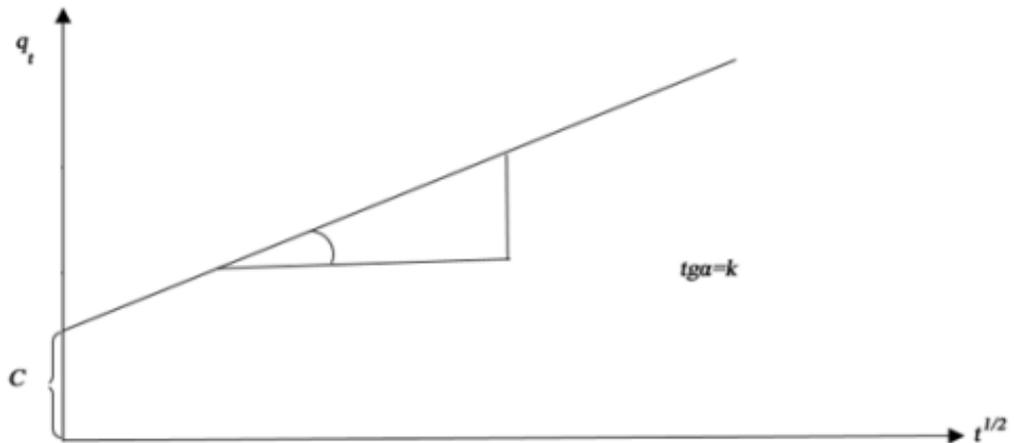


Figure II.4. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra particule.

II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz ou liquide sur des solides poreux. Pour l'étude du phénomène d'adsorption, plusieurs modèles ont été développés pour la caractérisation des processus impliqués, parmi les modèles les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

II.6.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il est basé sur l'étude de l'adsorption des molécules de gaz sur des surfaces métalliques [29,30]. Il repose sur un certain nombre d'hypothèses [31] :

- L'adsorption se produit sur des sites identiques bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule couche, donc l'adsorption s'effectue sur une couche mono moléculaire.

Chapitre II : Adsorption

➤ Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules absorbées.

Le modèle de Langmuir a établi une équation de la forme suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

- q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

- x : quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg).

- m : masse de l'adsorbant (g).

- K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption (L/mg).

- C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

- b : la capacité maximale d'adsorption.

Le tracé $(C_e/q_e) = f(C_e)$ est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

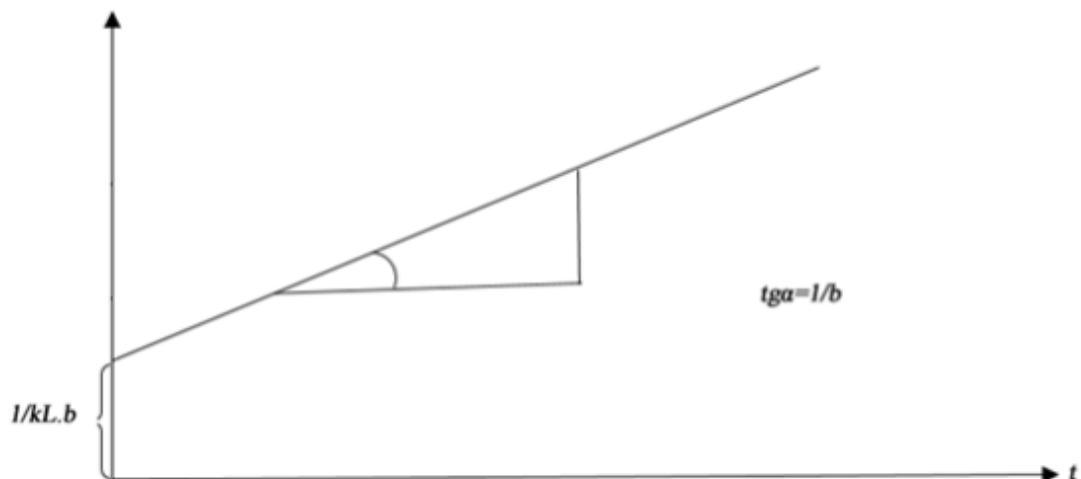


Figure II.5. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

II.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption des surfaces hétérogènes. Freundlich propose une équation empirique pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micro polluant et la surface de l'adsorbat. Il a supposé que l'énergie de liaison de chaleur d'adsorption décroisse exceptionnellement avec l'augmentation de la saturation de la surface solide [32].

L'expression mathématique de Freundlich se présente sous la forme :

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

- q_e : quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorption.

- k_F : constante de Freundlich.

- n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit.

- C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/L).

Le tracé de $\log(q_e)$ en fonction de $\log(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_F)$.

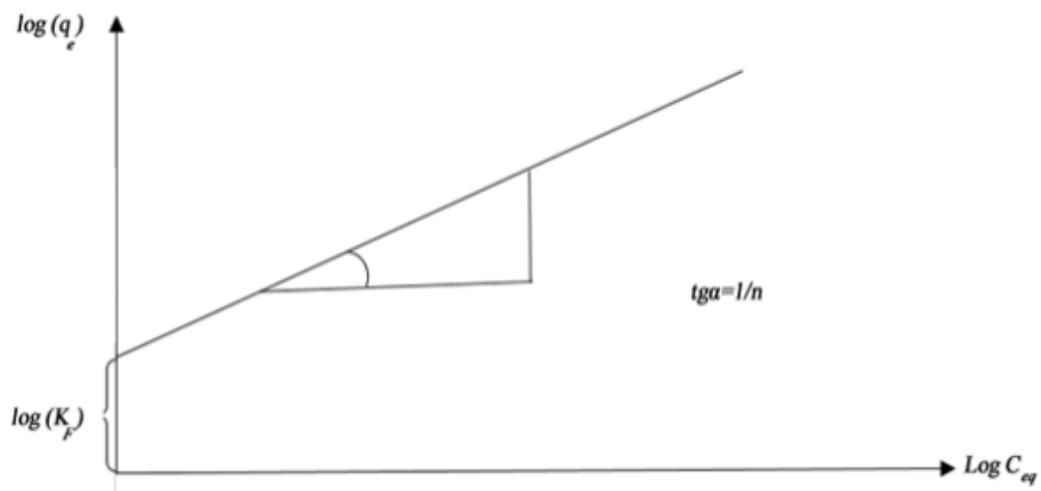


Figure II.6. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

III.1. Définition

Le charbon actif est l'adsorbant le plus fréquemment utilisé industriellement, il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation. Le charbon actif est un produit carboné poreux, constitué en général de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et de petites quantités de soufre et d'azote. Il joue un rôle très important dans la protection de l'environnement, purification de l'eau, la récupération des solvants volatiles et la séparation et le traitement des mélanges de gaz [33,34], en raison de leur structure poreuse, leur grande surface spécifique de contact interne et leur pouvoir adsorbant très élevé pour une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces.

III.2. Classification des charbons

Les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG). Ils sont classés selon leurs comportements, leurs propriétés, leurs caractéristiques surfaciques ou leurs capacités d'adsorption qui dépend de la nature et la taille des pores.

III.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Ils ont une granulométrie très fine (inférieure à 100 μ m) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25 μ m. Sous cette forme, il s'utilise souvent pour le traitement de l'eau et du gaz. Le charbon actif en poudre présente une grande surface spécifique et se caractérise par une très grande vitesse d'adsorption.



Figure III.1. Charbon actif en poudre (CAP).

III.2.2. Charbon actif granulé

Le charbon actif granulé avec un diamètre supérieur à 1 mm, est reconnu comme étant le procédé le plus efficace pour l'élimination des micropolluants organiques et la matière organique sous forme de carbone dissous, il est également appliqué au traitement des gaz. Ce composé favorise une durée de vie prolongée, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Cependant les phénomènes de diffusion à l'intérieur de ses pores prennent une prédominance dans

les processus d'adsorption et le mécanisme d'adsorption est beaucoup plus lent que dans le cas d'un charbon actif en poudre (CAP).



Figure III.2. Charbon actif granulé.

III.3. Propriétés du charbon actif

III.3.1. La surface spécifique

Elle correspond à la surface des pores. C'est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [35] comme l'indique la figure ci-dessous.

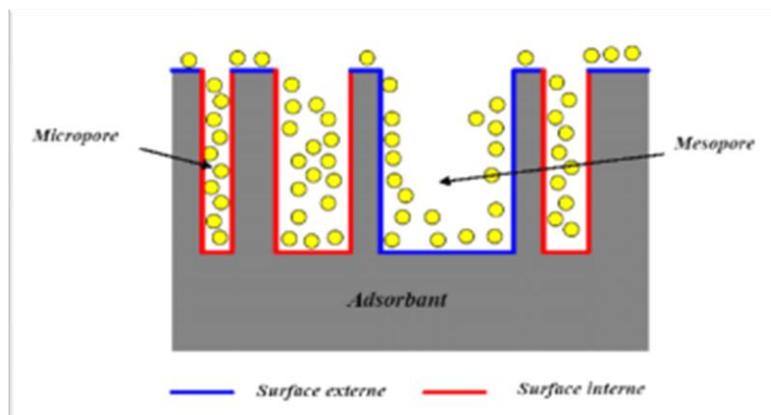


Figure III.3. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

III.3.2. La dureté

Elle représente la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à la friction et aux vibrations pendant la phase de lavage [36]. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie.

III.3.3. La densité

La densité du charbon actif utilisé pour le traitement de l'eau est en général comprise entre 0.20 et 0.55 g/cm³. Elle conditionne l'efficacité des traitements et c'est également un élément déterminant de son prix. La densité indique le niveau d'activation d'un charbon actif.

III.3.4. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å grâce à une solution d'iode. Cette valeur est à corrélérer avec la surface spécifique BET. Elle traduit l'affinité d'adsorption du matériau pour des petites molécules. L'indice est proportionnel au nombre de micro pore.

III.3.5. La teneur en cendres

Il s'agit de la partie inorganique, amorphe, inerte et inutilisable présente dans le charbon actif. La teneur en cendres est très importante car elle peut gêner la mise en place du charbon. Cette teneur du charbon actif appliquée au traitement de l'eau devra être la plus basse possible, surtout si l'eau est dure [37].

III.4. Structure du charbon actif

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède de cavités ou des canaux, appelés pores. Un pore est par définition une cavité plus profonde que large, qui existe dans un grain de matière. Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, en cm³ /g, est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Selon la classification I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles des pores sont réparties en 3 groupes :

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- Méso pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Macro pores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macro pores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les méso pores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif : ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [38].

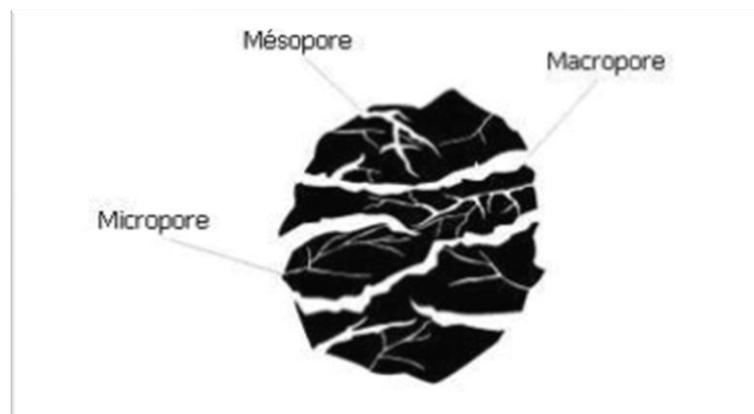


Figure III.4. Représentation schématique des différents types des pores.

III.5. Le figuier de barbarie

III.5.1. Origine

Le figuier de barbarie est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique et le sud des Etats unis, qui a été introduite en Europe et en Afrique du Nord vers le 16ème siècle par les expéditeurs [39].

III.5.2. Appellations du figuier de Barbarie

Le Nopal c'est le nom mexicain de la plante, vient du nom Nochtli en nahuatl, langue classique des Aztèques. Opuntia, son appellation savante, vient du latin Opuntius, d'Oponte [40].

III.5.3. Description

Le figuier de barbarie est une plante arborescente qui peut atteindre de 3 à 5 mètres de haut. Son organisation en cladodes, couramment appelés « raquettes », est particulière.

Les cladodes sont des tiges modifiées de forme aplatie, de 30 à 40 cm de long, qui remplacent les feuilles dans leur fonction photosynthétique et dont la surface est parsemée d'alvéoles (Figure III.5).

L'appareil racinaire est superficiel, se concentre dans les 30 premiers centimètres du sol, mais en revanche très étendu.

Les fleurs sont à ovaire infère, avec de grandes corolles latérales jaunes, orange ou rouges. Un cladode fertile peut porter jusqu'à une trentaine de fleurs. Ce nombre varie selon la position du cladode sur la plante et les facteurs physiologiques (Figure III.5).

Ces fleurs donnent naissance aux fruits ; une grosse baie (100 à 150g) ovale ou allongée et charnue, avec une pulpe juteuse, en générale contenant de nombreuses graines (polysémique). La

Chapitre III : Charbon actif

couleur et la forme du fruit sont variables selon les variétés : jaune, rouge, blanche. Les graines sont dures, indigestes, mais riches en vitamines. On en obtient, après préparation, une huile très recherchée et une farine nourrissante [41].



-a-



-b-



-c-



-d-



-e-



-f-

Figure III.5. Le figuier de Barbarie a- la plante, b- les cladodes, c- les fleurs, d- les fruits, e- les graines, f- la poudre des graines [42].

III.5.4. Composition chimique de la figue de barbarie

Il est à signaler que les différentes parties d'*Opuntia ficus-indica*: Cladode, fruit et fleurs contiennent essentiellement une grande quantité d'eau et sont riches en minéraux tels que le calcium, magnésium, potassium, phosphore et cuivre. Elles sont également une excellente source de protéines, y compris les acides aminés essentiels, en particulier la proline et la sérine [43, 44].

Les fibres du Nopal, comme la plupart des fibres végétales de qualité, régularisent le transit intestinal. Elles préviennent l'organisme de la constipation. Les vitamines A, B1, B2, B3 et C, présentes naturellement dans le Nopal, ses sels minéraux (sodium, potassium, fer...) et ses fibres (sous forme de lignine, de cellulose, d'hémicellulose, de pectine, de mucilages et de gommes) contribuent avec les acides aminés présents, à désintoxiquer l'organisme en général et plus particulièrement le foie [45].

III.5.5. La graine de la figue de barbarie

III.5.5.1. Description morphologique

Les graines de figue de barbarie sont caractérisées par leur dureté et leur formes plates, plus au moins réniformes ou lenticulaires. Le pourcentage et le nombre de graines par fruit varie en fonction de plusieurs facteurs dont la variété, la physiologie et l'environnement de culture [46].

L'étude morphologique de la graine réalisée par microscopie optique et à transmission, permet de voir que les tissus sont organisés en deux parties distinctes (Figure III.6) : une enveloppe (péricarpe) et un (endosperme).

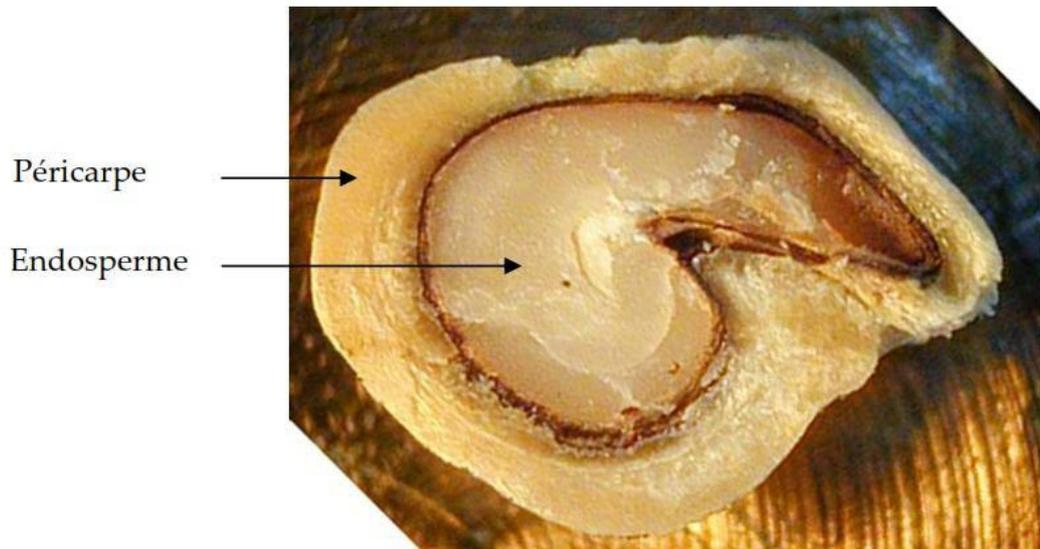


Figure III.6. Photographie d'une coupe transversale de la graine de la Figue de barbarie [46].

III.5.5.1.1. L'endosperme

Il représente 5 à 10% du poids total des graines de figuier de barbarie. Il est constitué de cellules de parenchyme de réserve à paroi très fine renfermant de nombreux leuco plastes qui forment de petits grains d'amidon (figure III.7-a). S'intercale une couche de gluten (couche à aleurone) entre les tissus riches en amidon donnant au noyau un aspect visqueux. L'ensemble de ces cellules est couvert d'une paroi cellulaire épaisse en forme de tuile inversée (Figure III.7-b).

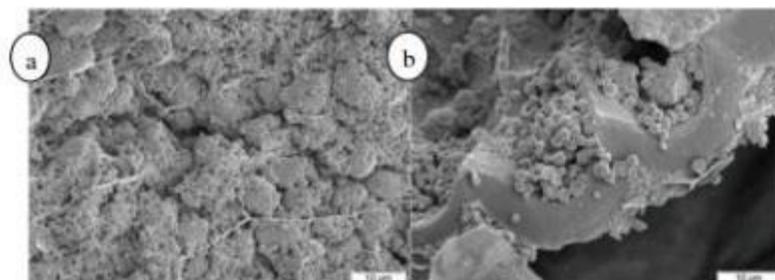


Figure III.7. Endosperme de la graine de la figue de barbarie (MEB) [47].

III.5.5.1.2. Le péricarpe

Le péricarpe de la graine de figue de barbarie représente le reste du poids du grain total 90 à 95%. On peut remarquer deux types de cellules : en majorité des cellules longues très compactes en forme de fibres fusiformes et quelques vaisseaux spiralés.

III.5.5.2. Composition chimique des graines de la figue de barbarie

La teneur des différents constituants des graines de la figue de barbarie est représentée dans le tableau.

Tableau III.1. Composition chimique des graines de la figue de barbarie [46].

| Constituants | Teneur | Constituants | Teneur |
|--------------------|--------|--------------|--------|
| Eau | 5-6% | Lignine | 18% |
| Huile | 7-8.5% | Protéines | 11-12% |
| Minéraux (cendres) | 1.3% | Cellulose | 30% |

L'analyse préliminaire des graines de figue de barbarie montre qu'elle est lignifiée (présence de beaucoup de lignine) et renferme une quantité considérable des protéines et des huiles.

III.5.5.2.1. Sucre

La graine de figue de barbarie contient une quantité importante de Polysaccharides en majorité du glucose et de la xylose constituant de la cellulose et des hémicelluloses.

III.5.5.2.2. Acides aminés et minéraux

Les protéines de la graine sont riches en acides aminés soufrés, d'où l'odeur dont la quantité de méthionine et de cystine représente près de deux fois la quantité recommandée par la FAO/OMS. La graine est, aussi, riche en minéraux, avec des quantités relativement importantes, notamment le potassium (275 mg/100 g), le calcium (258 mg/100 g) et le magnésium (208 mg/100 g). Le tableau (II.5) résume la composition des graines en minéraux.

Tableau III.2. Composition en minéraux de la graine de figue de barbarie [46].

| Les minéraux | Teneur (mg/100g) | Les minéraux | Teneur (mg/100g) |
|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Ca | 258 | Fe | 12.1 |
| Mg | 208 | Cu | 0.83 |
| Na | 0.83 | Zn | 4.16 |
| K | 275 | Mn | 0.83 |
| P | 110 | Nb | 0.33 |

III.5.5.2.3. Fibres

La graine constitue la principale source de fibres dans la figue de barbarie comme. Les deux types de fibres qui caractérisent la graine sont les fibres solubles comprennent les : mucilage, pectine et hémicellulose et les fibres insolubles composées, principalement, de cellulose [46].

Tableau III.3. Composition en fibre de la graine de la figue de barbarie (%) [46].

| Fibre | Teneur |
|----------------------|---------------|
| Hémicellulose | 9.95 |
| Cellulose | 83.2 |
| Pectine | 6.69 |
| Lignine | 0.19 |

III.5.2.4. Lipides et les protéines

La partie du fruit la plus riche en protéines est la graine. Cependant, on s'est surtout focalisé sur l'huile contenue dans ces graines depuis qu'on a montré que cette huile est riche en acides gras insaturés et stérols. Ces principaux acides gras sont l'acide palmitique, stéarique, oléique mais surtout avec une teneur plus importante en acide linoléique (70%). Le β -sitostérol et le compestérol sont les constituants les plus importants de la fraction des stérols représentant 90% des stérols totaux [46].

III.5.5.2.5. Vitamines et caroténoïdes

Le tocophérol (vitamine E) et le β -carotène sont retrouvés dans la fraction lipidique de la graine de la figue de barbarie. L'isomorphe γ -tocophérol homologue de la vitamine E est le principal composant de l'huile de la graine représentant 80% du contenu total en vitamine E ; le α -tocophérol est le second avec 14 à 16% [46].

IV.1. Introduction

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau.

Dans ce travail, nous avons choisi de traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) par le charbon actif à base des graines de figues de barbarie.

L'objectif de cette étude est de :

- Déterminer les paramètres optimaux qui assurent une meilleure adsorption ;
- Déterminer l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.
- Faire une étude comparative entre le charbon actif préparé à partir des graines de figues de barbarie et son biosorbant dans le traitement du colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL).

IV.2. Le colorant rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane (RN) nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique, la valeur de la DL_{50} pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la CL_{50} pour les espèces poissons est de 90 mg/g.

Tableau IV.1. Quelques propriétés chimiques du Rouge de Nylosane physico-chimique.

| Propriétés | Rouge de Nylosane N-2RBL |
|---------------------------|------------------------------------|
| Numéro de CAS | 71873-39-7 |
| Formule chimique | $C_{24}H_{21}ClN_4O_6S_2 Na$ |
| Masse moléculaire | 587.97 |
| Taille de la molécule | (14,7 x 13,1 x 6,6)Å ⁰³ |
| Concentration en colorant | 35-40% |
| λ_{max} | 500 (nm) |
| pK_{a1} , pK_{a2} | 6.8, 9.2 |

Chapitre IV : Expérimentation

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| Caractérisation chimique | Colorant acide anionique azoïque |
| Etat | Granulé |
| Couleur | Rouge foncé |
| Odeur | Inodore |
| Densité apparente | 510kg/m ³ |
| Solubilité dans l'eau | 80g/L (90°C) |
| pH | 10-11 (20°C) |

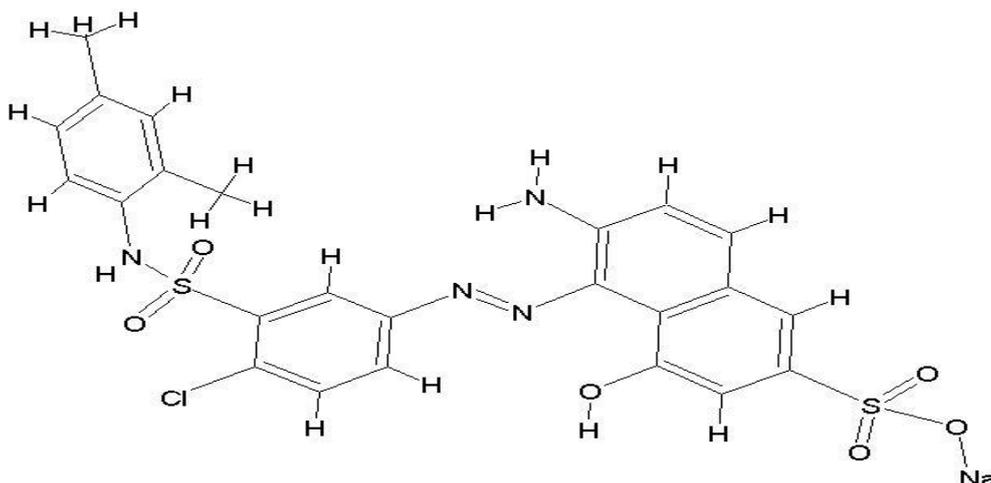


Figure IV.1. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.

IV.3. Matériels et méthodes d'analyse

IV.3.1. Mesure de pH

Le pH de la solution lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH mètre. Le pH initial a été varié en utilisant une solution 0,1N de HNO₃ ou une solution de NaOH (0.1N).

IV.3.2. Mesure de l'absorbance

La mesure de l'absorbance est effectuée par un spectrophotomètre UV-VIS. L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de l'intensité

Chapitre IV : Expérimentation

lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

IV.4. Elimination du colorant Rouge de Nylosane par le procédé Adsorption

IV.4.1. Procédures opératoires

Dans une série de béchers, nous avons introduit des volumes de 25 ml prélevés de la solution de Rouge de Nylosane de concentration de 100 mg/L mélangée avec une quantité de charbon actif à base de graines de figues de barbarie à température ambiante. Le pH est ajusté avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés. Le mélange est agité pendant un temps choisi par l'expérience. La séparation est effectuée par centrifugation pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par spectrophotomètre.

IV.4.2. Résultats et discussions

IV.4.2.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons préparé une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives ont été effectuées pour obtenir différentes concentrations de solutions filles. Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre.

Les résultats des absorbances sont représentés sur la figure (IV.2).

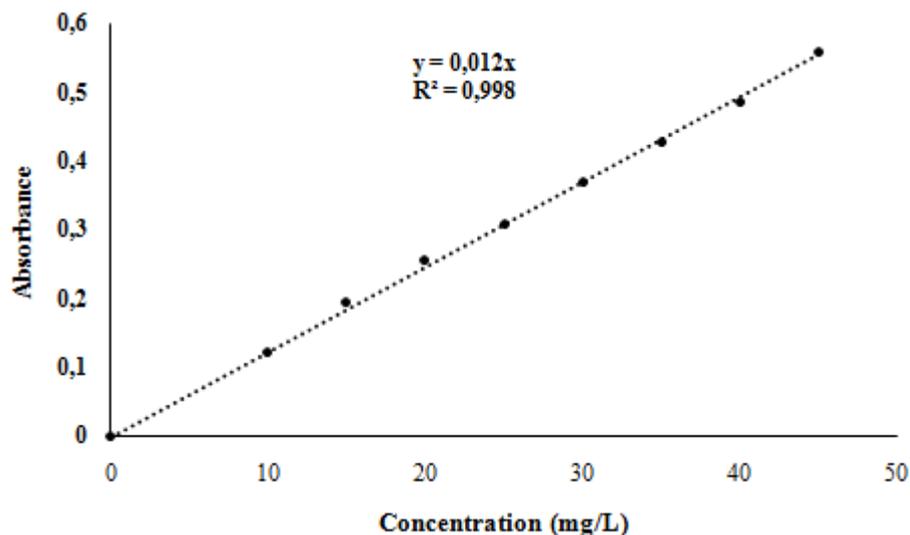


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.

Chapitre IV : Expérimentation

La régression linéaire a donné $A=0.012C$ avec un coefficient de détermination $R^2=0.998$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

IV.4.2.2. Détermination du temps d'équilibre

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés de la solution du colorant RN de concentration connue ont été successivement mise en contact avec 0,01 g d'adsorbant. L'ensemble a été agité pendant des temps allant de 30 minutes à 4 heures, puis centrifugé pendant 15 minutes.

Les résultats sont représentés graphiquement sur la figure (IV.3).

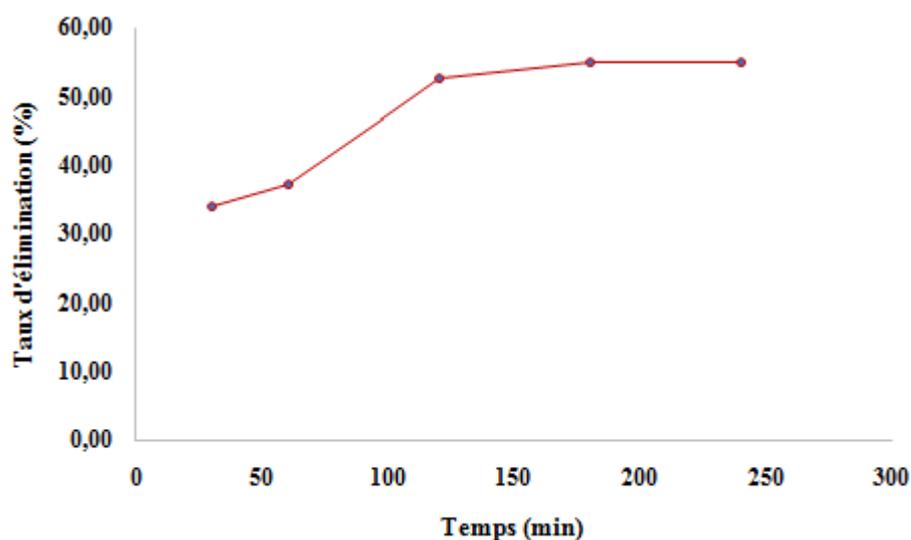


Figure IV.3. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.

Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, le temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **2 heures**.

IV.4.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 ml de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 12 g/L pendant un temps déterminé préalablement. Après centrifugation, la solution a été analysée

Chapitre IV : Expérimentation

afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du Rouge de Nylosane.

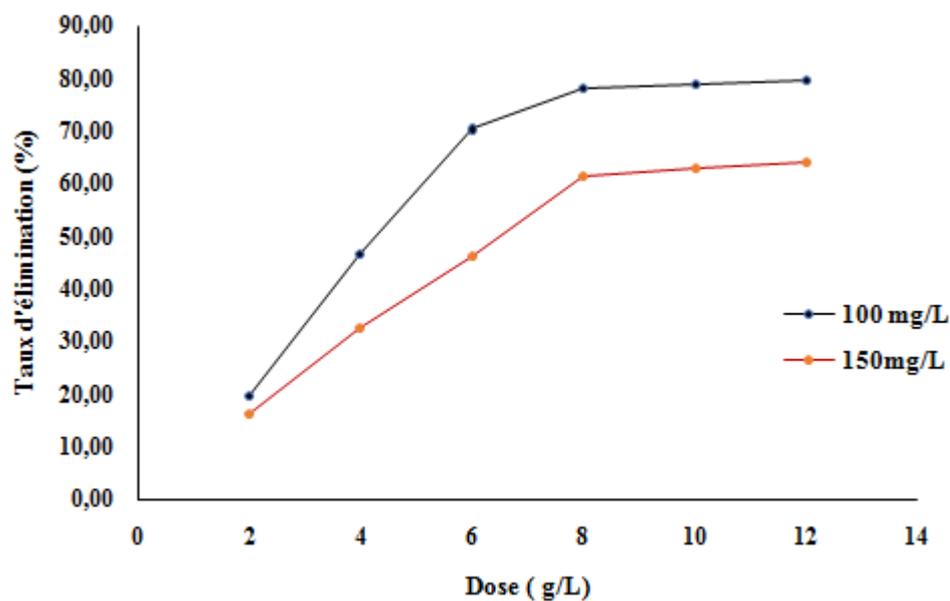


Figure IV.4. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.

D'après le graphe on constate que le taux d'élimination du Rouge de Nylosane augmente avec la dose de l'adsorbant employée jusqu'à un palier de saturation où l'adsorption est maximale qui correspond à une dose de **8g/L**.

IV.4.2.4. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH des solutions externes peut modifier la charge de surface des charbons actifs, donc ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Rouge de Nylosane, la gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de la poudre du charbon actif à base de graines de figues de barbarie.

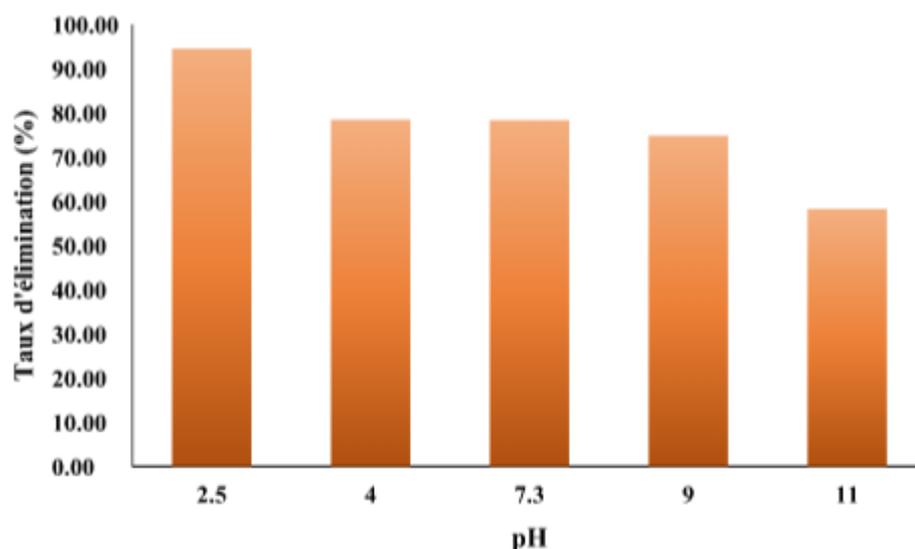


Figure IV.5. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH.

La figure (IV.5) montre que le meilleur taux d'élimination du colorant Rouge de Nylosane est obtenu à la valeur de pH acide de la solution de **2.5**. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le pH_{pcz} du charbon actif est 6. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Rouge de Nylosane. A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

IV.4.2.5. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane

Dans le but d'étudier l'influence de différentes températures sur l'adsorption du colorant Rouge de Nylosane, une masse déterminée de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution à étudier de concentration connue de 25 ml de Rouge de Nylosane. Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion du charbon actif dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (charbon actif-colorant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 35 et 45 °C, puis centrifugé et analysé par spectrophotomètre. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure (IV.6).

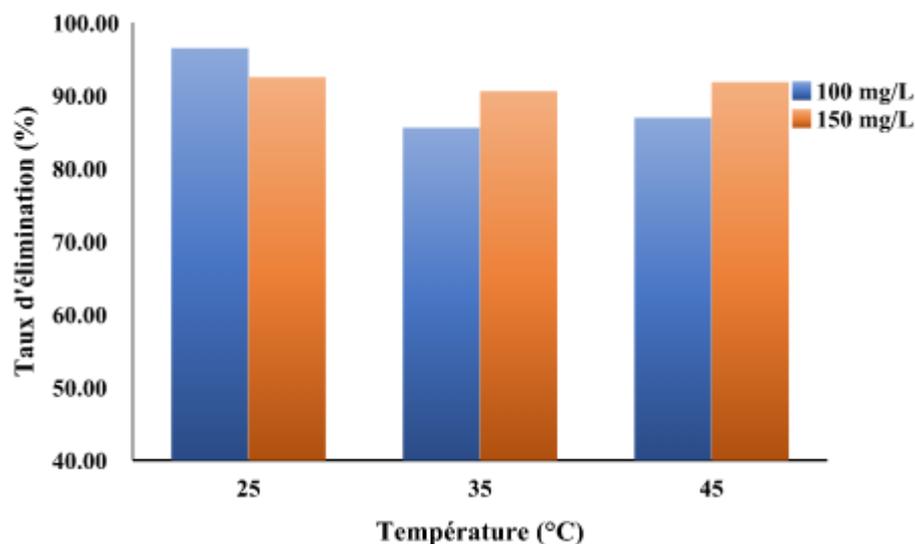


Figure IV.6. Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

La figure (IV.6) montre que le taux d'élimination du colorant RN le plus élevé correspond à la température de **25°C**. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption n'a pas amélioré les capacités d'adsorption.

IV.4.2.6. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane

IV.4.2.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbé, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbé restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbé présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbé restant en solution C_{eq} (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_0 - C_{eq})/m \cdot 1000] \cdot V \quad (IV.1)$$

C_0 : concentration initiale de l'adsorbé (mg/L) ;

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbé (mg/L) ;

V : volume d'adsorbé (ml) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane, 25 ml des solutions de concentrations initiales

Chapitre IV : Expérimentation

allant de 100 à 1000 mg/L ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité q_e est calculée selon l'équation (IV.1).

Les résultats d'adsorption obtenus sont représentés graphiquement sur la figure (IV.7).

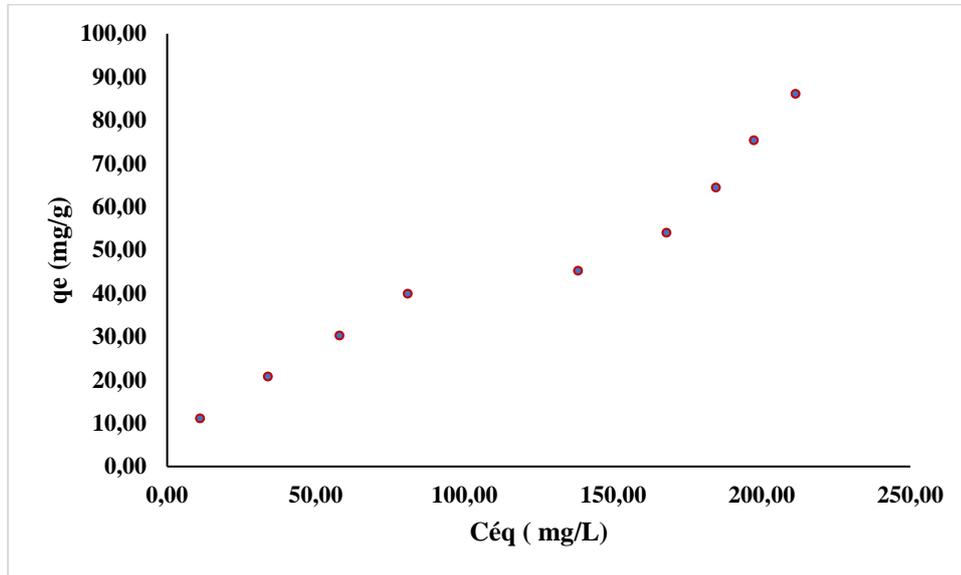


Figure IV.7. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure (IV.7) représente l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif à base de graines de figes de barbarie. L'isotherme d'adsorption présente une allure de type II, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pure (surface externe). L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Cependant au début : variation de type I, c'est-à-dire édification d'une couche mono moléculaire puis édification d'une couche et avant quelle soit complète, on observe des couches poly moléculaire dont l'édification fait remonter l'isotherme.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures (IV.8) et (IV.9), respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_F et n .

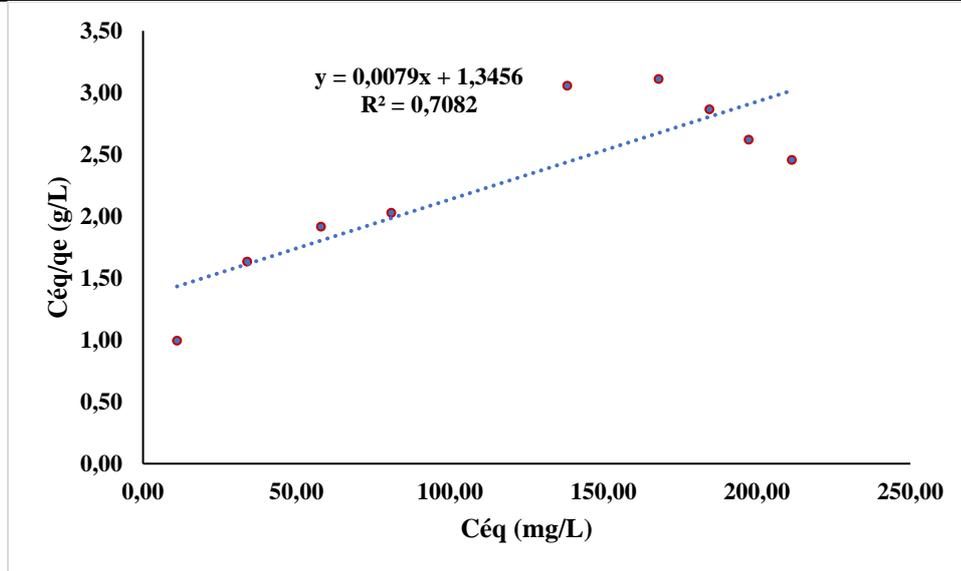


Figure IV.8. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.

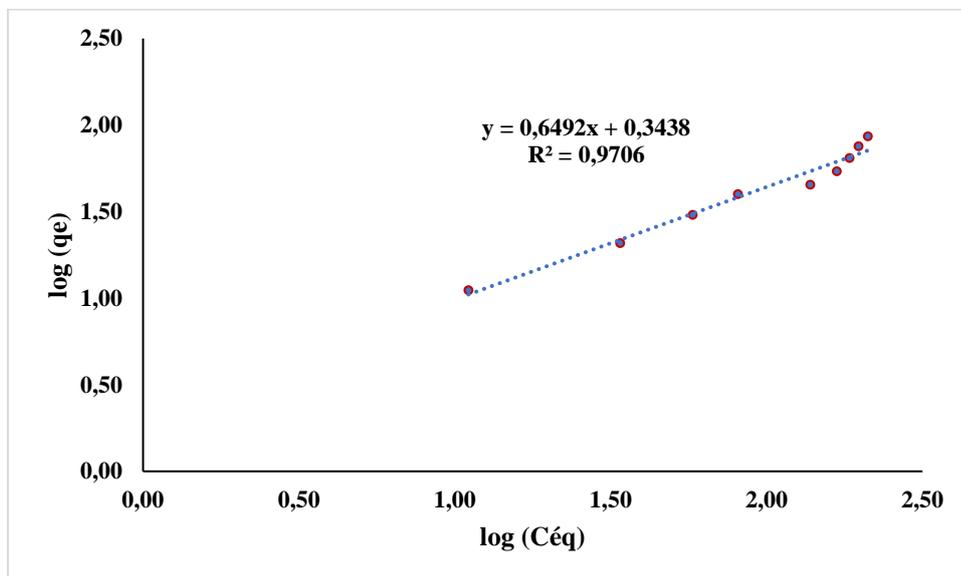


Figure IV.9. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane.

Tableau IV.2. Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN.

| | |
|-----------------------------|------------------------|
| Equation de Langmuir | $y = 0,0079x + 1,3456$ |
| b (mg/g) | 126.58 |
| K (L/mg) | 0.0059 |
| R² | 0.7082 |

| | |
|-------------------------------|------------------------|
| Equation de Freundlich | $y = 0,6492x + 0,3438$ |
| n | 1.54 |
| K | 2.21 |
| R² | 0.9706 |

Il est montré sur le tableau (IV.2) que cet isotherme obéit au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation satisfaisant, par contre, le modèle de Langmuir n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du rouge de Nylosane.

IV.5. Étude comparative

Dans cette dernière partie, on a fait une étude comparative entre les résultats des isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif préparé à base des graines de figues de barbarie et son biosorbant [48]. Les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich pour ces deux matériaux sont représentées sur les tableaux (IV.3) et (IV.4).

Tableau IV.3. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif et son biosorbant préparé à base de graines de figues de Barbarie.

| Systeme | Equation de Langmuir | b (mg/g) | K (L/mg) | R ² |
|--|----------------------|----------|----------|----------------|
| Biosorbant à base de graines de figues de Barbarie. | $Y=0.0167x+1.0258$ | 59.88 | 0.0163 | 0.98 |
| Charbon actif à base de graines de figues de Barbarie. | $Y=0.0079x+1.3456$ | 126.58 | 0.0059 | 0.71 |

Chapitre IV : Expérimentation

Tableau IV.4. Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif et son biosorbant préparé à base de graines de figues de Barbarie.

| Système | Equation de Freundlich | n | K | R² |
|---|-------------------------------|----------|----------|----------------------|
| Biosorbant à base de graines de figues de Barbarie. | $Y=0.5667x+0.4039$ | 1.76 | 43.79 | 0.926 |
| Charbon actif à base de graines de figues de Barbarie. | $Y=0.6492x+0.3438$ | 1.54 | 2.21 | 0.9706 |

Comme il est montré sur les tableaux (IV.3) et (IV.4), ces isothermes obéissent au modèle de Langmuir pour le biosorbant à base de graines de figues de Barbarie avec un coefficient de corrélation satisfaisant par contre le modèle de Freundlich c'est l'isotherme qui traduit l'adsorption du rouge de Nylosane par le charbon actif à base de graines de figues de Barbarie

Conclusion générale

L'étude appliquée dans le laboratoire et qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux nous a montré la réactivité et l'efficacité du charbon actif préparé à base des graines de figues de barbarie dans l'adsorption du colorant Rouge de Nylosane. Les résultats sont très satisfaisants. L'efficacité d'élimination du colorant dépend de ces différents paramètres : le temps d'équilibre, la dose de l'adsorbant, pH de la solution et la température. Pour une concentration initiale du colorant de 100 mg/L, plus de 96 % de la couleur a été éliminée pour les conditions expérimentales suivantes : 2 heures de temps de traitement, la dose de l'adsorbant de 8 g/L, pH de 2.5 et la température de 25 °C.

L'isotherme d'adsorption présente une allure de type II, caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pure (surface externe). L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Il obéit au modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation satisfaisant

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes d'optimisation d'un des processus de traitement, dont l'usage des logiciels spécifiques aux processus de traitement de données expérimentales de très hautes performances, répondant aux standards du moment.

Références bibliographiques

- [1] E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30 953–971 (2004).
- [2] F.A. Batzias, et D.K. Sdiras. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98, 1208- 1217(2007).
- [3] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: 388 Adsorption du bleu de méthylène a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255 (2001).
- [4] M. Rouli, et A.A. Vassiliadis. Interactions between C.I. Basic Blue 41 and aluminosilicate sorbents. *J. Colloid Interf. Sci.*, 291, 37-44 (2005).
- [5] H.Freundlich, An adsorption in solutions, *Phys.Chem*, 8, 89-146, (1906).
- [6] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraj. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 629–641 (2013).
- [7] E. Tertre, Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, (2005).
- [8] F. Abdelmalk, Plasma chimie des solutions aqueuses application à la dégradation de composés toxiques, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, présenté en : (2003).
- [9] M. R. Ghezzar, Traitement par plasma glidarc de composés toxiques et de rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, présenté en : (2007).
- [10] C. Valette, M. Capon, and Courilleau-Haverlant. *V. Chimie des Couleurs et des Odeurs, Cultures et Techniques*, Berlin Springer, (1996).
- [11] G. Simont, Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile, (1982).
- [12] Ferreira de Oliveira. T. Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doc, (2011).

- [13] N. Bouanimba, Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂, Thèse de doctorat, Université - Constantine 1, page 7,9,12,13,17, (2014).
- [14] Dj. Ghadabna, Elimination des colorants bleu de méthylène et jaune d'alizarine des eaux par adsorption sur un biomatériau, mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), page 8,18,19, (2016).
- [15] R. Denden, A. Chibani, «Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir EriochromeT par charbon actif», Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [16] H. Belayachi, « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans la solution simple et binaire ». Thèse de Magister, Département de génie de procédés, Faculté des sciences et de la technologie, Algérie, (2009).
- [17] K. Chikhi, Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia, Master Académique, Université KasdiMerbah -Ouargla, 19/06/2013.
- [18] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.
- [19] M. T. Ikhlass, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l' alumina.
- [20] N. SENESI, Y. CHEN, Z. GERSTL, Y. CHEN, U. MINGELGRIN, B. YARON, Editors, springer-Verlag, Berlin, (1989) p. 37-90
- [21] N. LAMRI, « Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. », Mémoire Magister En Chimie Université Mentouri De Constantine, Algérie, (2010).
- [22] S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).
- [23] AFNOR, La qualité des sols, thermologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tomme 1. Editor AFNOR, Paris, (1996), p 299-310.
- [24] C. E. Chitour, Physico-chimie des surfaces: L'adsorption gaz-solide et liquide-solide. Office des publications universitaires, (2004).
- [25] Whittaker, M. PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218, (1974).
- [26] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.

- [27] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [28] P. Jungers, M, Daudon, Le Duc A lithiases calcique secondaires. Ln « lithiase urinaire », (1989).
- [29] K. Belli, Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges. Université mentouri-Constantine. Thèse magistère, (2002).
- [30] Langmuir, I. 40, J. Am. Chem. Soc, p. 1361, (1918).
- [31] Weber, W.J. Jr, Mc Ginley, P.M et Katz, L.E. Water Res,(1991), pp. 499-528.
- [32] Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. Industrial Engineering and Chemistry Research; 11,445, (1972).
- [33] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York, (1970).
- [34] J.W. Hassler, Purification with activated carbon: Industrial, commercial, environmental. New York: Chemical Publishing, (1974).
- [35] N. Bouchenafa-Saib, et al. " Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene." Applied Catalysis A : General 286.2 (2005) : p.167-174.
- [36] PHAN, Ngoc Hoa, et Al. " Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications." Carbon 44.12 (2006), p. 2569-2577.
- [37] Derrick, R. Michele, DusanStulik, and J.M. Landr, Infrared spectroscopy in conservation science. Getty Publications, (2000), p194.
- [38] E. Kcoller, génie chimique pages 340-341, (2001).
- [39] M. Krouit, Thèse de doctorat. « Vers de nouveaux films de photo bactéricides élaboré à partir de cellulose et de porphyrines », Université de limoges, (2006).
- [40] El Kossori et al, 1998 ; Araba et al, 2000 ; El Mannoubi et al, (2008).
- [41] O. Briha, Thèse de doctorat en pharmacie. Potentialité thérapeutiques d'Opuntia ficus-indica au Maroc et Tunisie. Université Mohamed V Rabat. Maroc,(2012), 171 pp.
- [42] Schweizer, (1997) ; Piga, (2004) ; Feugang et al, (2006) ; Reyes-aguero et al, (2006).

[43] Habibi, (2004) ; Anonyme, (2007).

[44] Y. Habibi, Thèse de Doctorat. Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de Barbarie, les polysaccharides pariétaux : caractérisation et modifications chimiques. Université Joseph Fourier. Grenoble I, et Université Cadi Ayyad. Marrakech, (2004), 264 pp.

[45] A. Nerd A, A. Karadi, Y. Mizhari. Salt tolerance of prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*). Plant soil, (1991), 137 : 201-207.

[46] M. Schweizer, Docteur nopal le médecin du bon dieu. APB Edition, Paris, (1997), 81pp.

[47] S. Boudjellaba, A. Yassa. Mémoire de fin d'Etude. Activité antioxydante des graines de quelques variétés de figue de barbarie de la région de Bejaia. Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 2011/2012.

[48] I. K. DAMENE, S. MOUSSA, « Traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisant un support poreux à base des graines de figues de barbarie », Mémoire fin d'étude. Département de Chimie Appliquée, Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique. Algérie, Mostaganem, (2021).