



Faculty of Sciences and Technology

Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie des procédés des matériaux

Thème

Elimination d'un colorant synthétique par charbon actif issu d'un
déchet végétal

Présenté par

MRAH Ghizléne

Soutenu le 30 /06 / 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	DRIOUCH Aouatef	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BESBES Anissa	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ZERHOUNI Anissa	MCB	Université de Mostaganem
Invitée :	KHEDDAM Narimane	MAA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon sentier et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon encadrante Madame Anissa ZERHOUNI, Maitre assistante à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger cette thèse, je lui exprime toute mes sincères reconnaissances pour ses suggestions tout au long de ces mois de travail ainsi pour le temps et l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives, son savoir scientifique, son soutien permanent qu'elle m'a témoigné m'a permis d'obtenir des riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.

J'exprime mes remerciements les plus chaleureux à Madame DRIOUCH Aouatef Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider ce jury.

Toute ma gratitude va à Madame BESBES Anissa et Madame KHEDDAM Narimane, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous les doctorants, enseignants et collègues du laboratoire SEA2M de l'Université de Mostaganem qui m'ont soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Enfin j'adresse mes vifs remerciements à mes collègues Nassredine et Islam pour leur soutien et bonne humeur durant les années qu'on a passé ensemble.

DÉDICACES

Louange à Dieu seul,

Ce modeste travail est dédié spécialement

*À ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa
patience, son amour et ses sacrifices.*

À mon cher papa adoré pour son amour et son dévouement.

*À vous, mes parents, je dis merci d'avoir fait de moi celle que je suis aujourd'hui. Aucune
dédicace ne pourra exprimer mes respects, mes considérations et ma grande admiration pour
vous. Puisse ce travail témoigner mon affection et mon
profond amour.*

*À ma chère sœur Narimene, et à mes chers petits frères Aboubakre et Khalil, qui je le sais,
ma réussite est très importante à leurs yeux, Que Dieu vous garde pour moi.*

*À ma chère et tendre grand mère Hbiba pour sa bonté et générosité, celle qui n'a cessé de me
conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études.*

*À celle qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que les self-made-women et les
déterminés finiront toujours par réussir leur vie, à **moi** même.*

*À ma chère tante Hayet, mes amis et pour ceux qui m'ont donné de l'aide un jour, que Dieu
vous récompense pour tous vos bienfaits.*

Pour finir, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment, je dédie ce mémoire.

MRAH Ghizlene

Résumé

Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem. Notre travail avait pour objectif d'éliminer le colorant cationique safranine par adsorption sur un charbon activé chimiquement par H_3PO_4 .

L'étude des facteurs (temps, dose, pH et température), qui ont une influence sur le phénomène d'adsorption, a démontré que les capacités d'adsorption maximales ont été obtenues avec un temps de contact adsorbat/adsorbant de 2 heures, une dose de charbon actif de 0.1g, et une solution de safranine à un pH acide .

Selon la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée correspond au type L. Les modèles isothermes de Langmuir et de Temkin ont fourni les meilleures correspondances, avec des coefficients de détermination R^2 supérieurs à 0,90. L'étude cinétique a révélé que le modèle du pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique d'adsorption du colorant safranine par notre charbon actif.

Mots clés : adsorption ; charbon actif ; safranine

Abstract

This study was conducted at the Structure, Elaboration, and Application of Molecular Materials Laboratory (SEA2M) of Abdelhamid Ibn Badis University of Mostaganem. Our objective was to eliminate the cationic dye Safranin through adsorption on activated carbon.

The study of factors (time, dose, pH, and temperature) that influence the adsorption phenomenon demonstrated that maximum adsorption capacities were obtained with an adsorbate/adsorbent contact time of 2 hours, an activated carbon dose of 0.1g, a Safranin solution at an acidic pH of 2.

According to the classification by Giles et al., the studied adsorption corresponds to type L. The Langmuir and Temkin isotherm models provided the best fits, with determination coefficients R^2 greater than 0.90. The kinetic study revealed that the pseudo-second order model best describes the adsorption kinetics of Safranin dye by our activated carbon.

Key words : adsorption ; activated charcoal ; safranine

ملخص

تم إجراء هذه الدراسة في مختبر هيكلية وتطوير وتطبيق المواد الجزيئية (SEA2M) عن طريق الامتزاز على الفحم النشط كان هدف عملنا هو إزالة الصبغة الكاثيونية السافرائية أظهرت دراسة العوامل (الوقت، الجرعة، درجة الحموضة ودرجة الحرارة) التي تؤثر على ظاهرة الامتزاز أن أقصى قدرات الامتزاز تم الحصول عليها بوقت تلامس بين المادة الممتزة والمادة المازة لمدة ساعتين، وجرعة من الفحم النشط بدرجة حموضة حمضية بقدر 0.1 جرام.

وقد قدمت نماذج الامتزاز المتساوي للانجمير وتيمكين وفقاً لتصنيف جيلز وزملانه، يتوافق الامتزاز المدروس مع النوع تفوق 0.90. وكشفت الدراسة الحركية أن نموذج الرتبة الثانية الزائفة هو الأكثر أفضل التطابقات، مع معاملات تحديد بواسطة الفحم النشط لدينا وصفاً لحركية امتزاز صبغة السافرائية

SOMMAIRE

Liste des figures	I
Liste des tableaux.....	II
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	
INTRODUCTION.....	1
I LES COLORANTS	2
I.1 Généralités sur les colorants.....	2
I.1.a L'eutrophisation.....	2
I.1.b Sous oxygénation.....	2
I.1.c Couleur, odeur, turbidité.....	2
I.1.d Bioaccumulation.....	3
I.1.e Effets cancérogènes, mutagènes et tératogène.....	3
I.2 Méthodes d'élimination des colorants.....	3
I.3 Couleur et structure chimique	4
I.4 Utilisations et applications des colorants	4
I.5 Classification des colorants.....	5
I.5.a Classification chimique.....	5
I.5.b Classification tinctoriale	8
I.6 Application des colorants	9
I.7 Impact environnemental des colorants.....	9
I.8 La safranine	10
I.8.a Propriétés et utilisations de la safranine	10
I.8.b Adsorption de la safranine.....	10

II	CHARBON ACTIF	12
II.1	Définition d'un charbon actif	12
II.1	Classification du charbon actif	12
II.2	Préparation du charbon actif	12
II.3	L'activation	13
II.3.a	Activation physique.....	13
II.3.b	Activation chimique	14
II.4	Caractérisation des charbons actifs	15
II.4.a	Analyse IRTF	15
II.4.b	Indice d'iode.....	16
II.4.c	Indice de Bleu de Méthylène	16
II.4.d	Indice du phénol	16
II.4.e	Méthode de Boehm.....	16
II.4.f	pH du Point de zéro charge pHPZC (point of zéro charge)	17
III	L'ADSORPTION	18
III.1	Définition de l'adsorption	18
III.2	Les types d'adsorption.....	19
III.2.a	Chimisorption.....	19
III.2.b	Physisorption.....	19
III.3	Mécanismes d'adsorption	20
III.4	Facteurs influençant l'adsorption	21
III.5	Isothermes d'adsorption	21
III.6	Classification des Isothermes d'adsorption	22
III.7	Modélisation de l'équation d'adsorption.....	23

III.7.a Isotherme de Langmuir	23
III.7.b Isotherme de Freundlich	23
III.7.d Isotherme de Temkin :	25
III.8 Modèles cinétiques d'adsorption :	25
III.8.a Modèle de pseudo premier ordre :	25
III.8.b Modèle de pseudo deuxième ordre	26
III.9 Etude des paramètres thermodynamiques	27
III.9.a Coefficient de distribution.....	27
PARTIE EXPERIMENTALE	
IV MATÉRIELS ET MÉTHODES	31
IV.1 Produits et appareillage	31
I.1.a Produits	31
I.1.b Appareillage.....	31
IV.2 Préparation du charbon actif.....	31
IV.3 La molécule étudié.....	32
IV.4 Différentes techniques de caractérisations	33
IV.4.a Indice d'iode	33
IV.4.b pH de point de charge zéro (pH_{pcz}).....	35
IV.5 Études paramétriques.....	36
IV.5.a Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	36
IV.5.b Effet de la dose d'adsorbant	36
IV.5.c Effet du pH.....	36
IV.5.d Détermination des isothermes d'adsorption :	36
IV.5.e Cinétiques d'adsorption	37

IV.6	Méthode d'analyse.....	37
IV.4.a	La spectrophotométrie UV-visible.....	37
IV.7	Application à l'adsorption	38
IV.8	Courbe d'étalonnage.....	39
V	RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	39
V.1	Caractérisation de l'adsorbant	40
V.1.a	Indice d'iode.....	40
V.1.b	pH de point de charge zéro (pH _{pcz})	40
V.2	Etude paramétrique	41
V.2.a	Effet du temps de contact	41
V.2.b	Effet de la dose de l'adsorbant	42
V.2.c	Influence du pH sur l'adsorption	43
V.2.d	Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	44
V.2.e	Isothermes d'adsorption	47
V.2.f	Cinétique d'adsorption.....	51
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	56
	Références bibliographiques.....	58

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Structure des colorants azoïques.....	6
Figure I-2 Structure des colorants anthraquinoniques	6
Figure I-3 Structure des colorants indigoides	7
Figure I-4 Structure des colorants xanthènes.....	7
Figure I-5 Structure des colorants phtalocyanines.....	7
Figure I-6 Structure des colorants nitrés et nitrosés	8
Figure II-1 structure chimique et poreuse du charbon actif.....	12
Figure II-2 Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon.....	13
Figure II-3 Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	15
Figure III-1 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	18
Figure III-2 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll.....	23
Figure III-3 représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre.....	26
Figure IV-1 Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique.....	32
Figure IV-2 La courbe d'étalonnage de la safranine	39
Figure V-1 Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%	40
Figure V-2 Taux d'élimination de la safranine par CA40% en fonction du temps de contact (C=50 mg/l).....	41
Figure V-3 Variation de la quantité adsorbée en fonction de la dose du charbon actif	42
Figure V-4 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.	44
Figure V-5 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température	45
Figure V-6 Evolution de Ln(Kd) en fonction de 1/T	46
Figure V-7 Isotherme d'adsorption de la safranine par charbon actif	48
Figure V-8 Le modèle de Langmuir linéarisée	49
Figure V-9 Le modèle de Freundlich linéarisée.....	50

Figure V-10 Le modèle de Temkin linéarisée	50
Figure V-11 Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.....	52
Figure V-12 Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.....	52

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.I-1 Principaux groupements chromophores et auxochromes	4
Tableau III-1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	19
Tableau IV-1 Propriétés physiques et chimiques du colorant	33
Tableau IV-2 établissement de la courbe d'étalonnage.....	39
Tableau V-1 pH initial et final de la solution de NaCl	40
Tableau V-2 Taux d'élimination de la safranine par CA40% en fonction du temps de contact (C=50 mg/L)	41
Tableau V-3 Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption de la safranine (C0=50 mg/L).	42
Tableau V-4 Effet du pH sur l'adsorption du safranine par le charbon actif (C0 = 50 mg/L).	43
Tableau V-5 Effet de la température sur l'adsorption du safranine par le charbon (C0=50 mg/L).....	45
Tableau V-6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption (C0=50mg/L)	46
Tableau V-7 Valeurs de l'isotherme d'adsorption de la safranine par charbon actif	47
Tableau V-8 Valeurs du modèle de Langmuir linéarisée	49
Tableau V-9 Valeurs du modèle de Freundlich linéarisée.....	49
Tableau V-10 Valeurs du modèle de Temkin linéarisée.....	50
Tableau V-11 Les constantes de Freundlich, Langmuir et Temkin.....	51
Tableau V-12 Valeurs du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine (C0 =50mg/L) par le charbon actif.....	52
Tableau V-13 Valeurs du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine (C0 =50mg/L) par le charbon actif.	52
Tableau V-14 Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques	53

INTRODUCTION GÉNÉRALE

À l'heure actuelle, l'être humain consomme des quantités importantes d'eaux douces pour ses usages domestiques et industriels, ce qui entraîne sa contamination par divers éléments toxiques ou indésirables (particules solides, bactéries, molécules organiques et minérales...). Une fois utilisée, l'eau est souvent rejetée dans le milieu naturel sans subir aucun traitement. Le rejet de l'eau usée dans l'environnement est à abolir du fait de l'impact de la pollution contenue dans les eaux sur le milieu récepteur (faune et flore) et les effets sur la santé humaine. Avant d'être rejetée, l'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel [1].

La pollution de l'eau provient des activités domestiques (les eaux usées ménagères, les eaux rejetées par les hôpitaux, etc.), industrielles, agricoles et les phénomènes naturels tels que la pluie qui s'écoule sur le sol chargé des polluants (exemple : les métaux lourds, les pesticides dans des champs...). La pluie peut aussi transporter les polluants de l'atmosphère (le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone, etc.) vers le sol, c'est-à-dire les pluies acides. L'eau provenant des activités industrielles et agricoles est chargée des produits chimiques tels que les résidus de traitement métallurgique, les métaux lourds, les hydrocarbures, les engrais et pesticides, les colorants, etc. [2]

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que : le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable [3].

Cette étude vise à approfondir notre compréhension de l'efficacité de l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination de ces polluants. Plus précisément, nous nous concentrerons sur l'adsorption de la safranine, un colorant couramment utilisé dans diverses industries, par

un charbon actif synthétisé. La safranine est un colorant basique rouge utilisé en histologie pour colorer les noyaux cellulaires [4]. En raison de son utilisation répandue, la safranine est souvent présente dans les eaux usées industrielles et pose donc un problème environnemental. L'objectif de cette étude est d'évaluer la capacité du charbon actif à adsorber la safranine et, par conséquent, son potentiel en tant que moyen de traitement des eaux usées contaminées par ce colorant.

La recherche menée dans le cadre de cette étude a le potentiel d'offrir des perspectives prometteuses pour le traitement des eaux usées. En effet, si le charbon actif se révèle être un adsorbant efficace pour la safranine, cela pourrait ouvrir la voie à de nouvelles méthodes de traitement des eaux usées qui sont à la fois efficaces et respectueuses de l'environnement. De plus, cette recherche pourrait contribuer à des efforts plus larges visant à protéger notre environnement des effets néfastes de la pollution industrielle.

Pour atteindre notre objectif, nous avons structuré ce mémoire en deux grandes parties

la première partie présente une étude bibliographique relative aux définitions des charbons actifs et leur caractérisation texturale, puis on donne un aperçu sur les colorants textiles, leurs classifications, les toxicités et l'impact environnemental, et on termine cette étude par une description du phénomène de l'adsorption, les facteurs influençant ainsi que la modélisation de ce phénomène.

La deuxième concerne la description de la procédure expérimentale qu'on va diviser en deux sections, l'une est consacrée à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.

Et enfin une conclusion générale de l'étude résume l'essentielle des résultats obtenus quant au potentiel adsorbant du charbon actif. Et, bien sûr, des suggestions et des recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation de ce travail.

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I LES COLORANTS

I.1 Généralités sur les colorants

Les colorants sont largement utilisés dans diverses industries, notamment les industries textiles, alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, fourrure, cuir, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation. Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires. Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (colorations des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [5]

I.1.a L'eutrophisation

L'eutrophisation est un phénomène causé par le rejet de certains ions, comme les phosphates et les nitrates, lors de la fabrication ou du traitement des colorants. Ces ions peuvent être toxiques pour la vie aquatique et entraîner une prolifération excessive des plantes aquatiques, appauvrissant ainsi les eaux en oxygène. L'accumulation de ces nutriments mène à une croissance rapide et incontrôlée des algues et des plantes, diminuant la biodiversité et la qualité de l'eau, avec des conséquences négatives pour les activités humaines. Pour prévenir et gérer l'eutrophisation, il est essentiel de réduire les rejets de ces substances, de mettre en place des systèmes de traitement des eaux usées plus efficaces et de sensibiliser le public aux bonnes pratiques.

I.1.b Sous oxygénation

La dégradation des colorants par les microorganismes nécessite une importante quantité d'oxygène, entraînant une sous-oxygénation des milieux aquatiques. Cela peut mener à l'asphyxie et à la mortalité des organismes aquatiques et à la dégradation de la qualité de l'eau.

I.1.c Couleur, odeur, turbidité

La présence de colorants dans l'eau entraîne des altérations indésirables, telles que des couleurs, des odeurs et des goûts désagréables, ainsi qu'une entrave à la pénétration de la lumière solaire, perturbant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Ces changements

dans les propriétés physiques et chimiques de l'eau ont des répercussions négatives sur les écosystèmes, diminuant la production primaire, déséquilibrant la chaîne alimentaire et dégradant la qualité de l'eau. Pour préserver les milieux aquatiques, il est essentiel de mettre en place des systèmes de traitement efficace des eaux usées contenant des colorants [6].

I.1.d Bioaccumulation

Les colorants non dégradés s'accumulent dans l'environnement et circulent dans la chaîne alimentaire, augmentant leur toxicité potentiellement supérieure à celle des produits d'origine. Cela représente un danger pour la santé humaine, rendant essentielle la mise en place de systèmes de traitement efficaces pour limiter leur rejet dans l'environnement.

I.1.e Effets cancérigènes, mutagènes et tératogènes

Les chercheurs ont prouvé que certains colorants organiques sont cancérigènes, mutagènes et tératogènes. Certains le sont indirectement grâce à leurs sous-produits de dégradation toxiques. Les Colorants les plus toxiques sont les diazo et les cationiques [7].

I.2 Méthodes d'élimination des colorants

Il existe plusieurs méthodes de traitements des polluants qui sont appliqués aussi à la décoloration et la dégradation des matières colorantes [8] :

- Les procédés de traitement biologique qui consistent à la dégradation des composés organiques des polluants en CO₂ et le méthane par les microorganismes.
- Les procédés physico-chimiques
- Les méthodes d'adsorption utilisant du charbon actif et d'autres adsorbants non activés.
- Les méthodes de floculation et de coagulation, cependant, elles s'avèrent inefficaces pour éliminer les colorants basiques.
- Les méthodes membranaires telles que la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse, où les polluants sont retenus par une membrane semi-perméable.
- Les méthodes chimiques.
- Les méthodes d'oxydation utilisant de l'ozone et de l'hypochlorite, qui sont des techniques efficaces pour la décoloration, mais elles sont coûteuses et génèrent une

pollution secondaire due au chlore résiduel, ce qui conduit à l'utilisation des procédés d'oxydation avancée (POA) en alternative.

I.3 Couleur et structure chimique

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores.

La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Le **tableau 1** donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons p conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [9]

Tableau I.I-1 Principaux groupements chromophores et auxochromes [10,11,12,13]

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

I.4 Utilisations et applications des colorants

Les colorants jouent un rôle essentiel dans de nombreux produits manufacturés, représentant jusqu'à :

- 60% des applications dans le domaine textile

- 10% dans les papiers, les matières plastiques et les élastomères
- 3% pour les cuirs et fourrures.

Les colorants permettent de donner des couleurs, des odeurs et des textures spécifiques aux produits, influençant ainsi leur apparence, leur fonctionnalité et leur durée de vie. L'importance des matières colorantes est donc primordiale dans une large gamme de secteurs industriels [14].

I.5 Classification des colorants

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, par leur structure chimique et par leur application au type de fibre. Les colorants peuvent être également classifiés suivant leur solubilité [15].

Tableau I.2 Les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration des textiles [16]

classe de colorant	description
acides	Composés anioniques, hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorants très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersé	non hydrosoluble
réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorant
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De Cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexe chimiquement.

I.5.a Classification chimique

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

➤ **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [17]

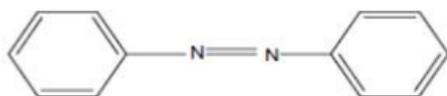


Figure I-1 Structure des colorants azoïques

➤ **Les Colorants anthraquinoniques**

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyauquinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [18].

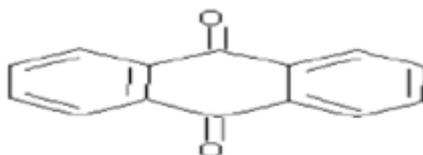


Figure I-2 Structure des colorants anthraquinoniques

➤ **Les Colorants indigoïdes**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [19].

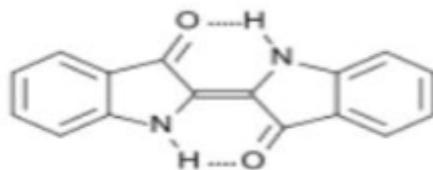


Figure I-3 Structure des colorants indigoides

➤ **Les Colorants xanthènes**

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [20]

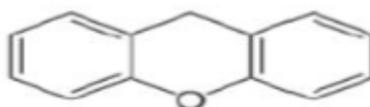


Figure I-4 Structure des colorants xanthènes

➤ **Les colorants Phtalocyanines**

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc) [20].

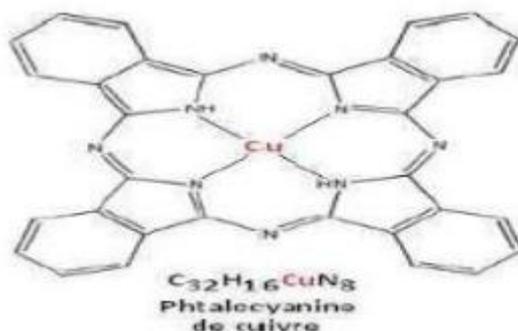


Figure I-5 Structure des colorants phtalocyanines

➤ **Les Colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17].

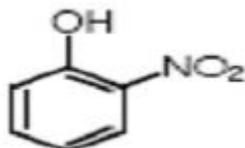


Figure I-6 Structure des colorants nitrés et nitrosés

I.5.b Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Les plus importants sont :

a. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont utilisés pour teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiés (nylon) en milieu légèrement acide. Ils présentent des groupements sulfonâtes ou carboxylates ce qui les rend solubles dans l'eau. Ces groupements forment des liaisons ioniques avec des groupements amines des substrats[21].

b. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques présentent des groupes basiques tels que les amines et les ions hydroxyles. Ce qui fait qu'ils soient bien solubles dans l'eau. Ces colorants permettent des nuances très vives et résistantes sur les fibres acryliques grâce aux liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres[22].

Un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène qui fera objet de notre étude dans ce qui suit.

I.6 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont [23] :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques .
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits surbâtements.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques

I.7 Impact environnemental des colorants

Les colorants non traités provoquent la coloration des plans d'eau, réduisant le degré de lumière visible qui traverse la couche superficielle. Ils gênent la photosynthèse des plantes aquatiques et créent des impacts tout au long de la chaîne alimentaire. De plus, plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les colorants eux-mêmes peuvent contenir des polluants et des matières dangereuses comme les métaux lourds (cuivre, nickel, chrome, mercure, cobalt).

I.8 La safranine

I.8.a Propriétés et utilisations de la safranine

La safranine est un colorant basique rouge qui est couramment utilisé en histologie pour colorer les noyaux cellulaires. Elle est également utilisée dans l'industrie textile pour la teinture des fibres textiles. En raison de son utilisation répandue, la safranine est souvent présente dans les eaux usées industrielles et pose donc un problème environnemental [24]

I.8.b Adsorption de la safranine

Plusieurs études ont montré que le charbon actif est un adsorbant efficace pour l'élimination de la safranine des eaux usées. Les facteurs tels que le pH de la solution, la température, le temps de contact et la concentration initiale de la safranine peuvent influencer l'efficacité de l'adsorption.

I.8.c Toxicité

Le Safranine peut être toxique si elle est manipulée de manière inappropriée ou en cas d'exposition prolongée. Dans le domaine chimique, les effets indésirables comprennent :

- Irritation cutanée et des yeux.
- Sensibilisation de la peau.
- Inhalation de vapeurs toxiques, qui peuvent causer des troubles respiratoires.
- Exposition orale, qui peut causer des maux d'estomac, des nausées et des vomissements.
- Toxicité aiguë en cas d'exposition massive, pouvant causer une insuffisance respiratoire, un collapsus cardiovasculaire, une insuffisance rénale, une hépatotoxicité et des convulsions.

I.8.d Utilisations

Le bleu de méthylène a de nombreuses utilisations dans divers domaines, notamment :

- Colorant textile : il est utilisé pour teindre les tissus textiles en bleu foncé.

- Colorant microbiologique : il est utilisé comme colorant pour la coloration des échantillons microbiologiques, tels que les bactéries et les cellules.[24]

II CHARBON ACTIF

II.1 Définition d'un charbon actif

Le charbon actif est une forme de carbone qui a été traitée pour avoir de petits pores de faible volume qui augmentent la surface disponible pour l'adsorption ou les réactions chimiques. Ces pores fournissent une grande surface interne qui permet au charbon actif d'adsorber une grande quantité de molécules. Le charbon actif est généralement fabriqué à partir de matériaux riches en carbone, comme le bois, les coquilles de noix de coco, le charbon, et les résidus agricoles [25].

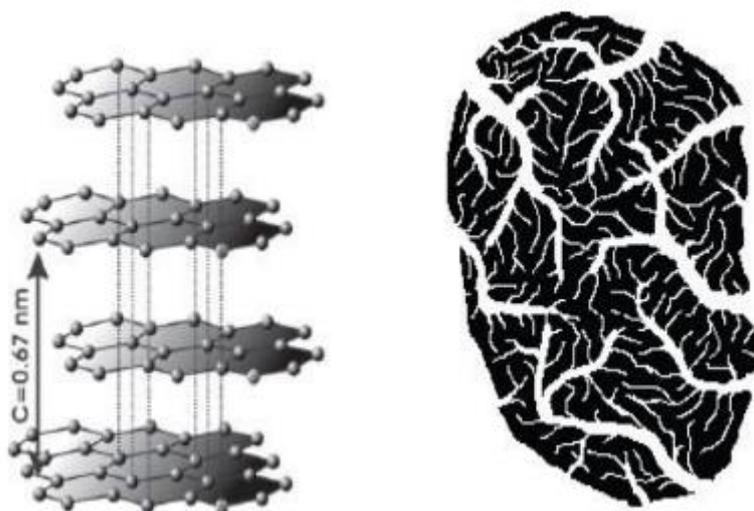


Figure II-1 structure chimique et poreuse du charbon actif

II.1 Classification du charbon actif

La classification générale des charbons actifs à base de granulométrie se divise en charbon actif en poudre (CAP), charbon actif granulaire (CAG) et charbon actif en fibre (CAF) [26].

II.2 Préparation du charbon actif

Généralement, le charbon actif peut être préparé à partir de matières premières riches en carbone [27]. Les matériaux précurseurs sont classés en trois catégories : les matériaux

fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène : polymère de formule $(C_2H_2Cl_2)_n$).

Au cours des dernières années, de nombreuses études fondamentales ont été rapportées sur la production de charbon actif à partir des précurseurs qui ne sont pas classiques comme les déchets végétaux, sous-produits agricoles et sous-produits industriels.

Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises et l'utilisation du produit final.

II.3 L'activation

L'activation assure un meilleur développement de la surface spécifique et de la structure poreuse obtenue à l'étape de carbonisation [28]. Elle est réalisée à l'aide d'agents oxydants physiques ou chimiques.

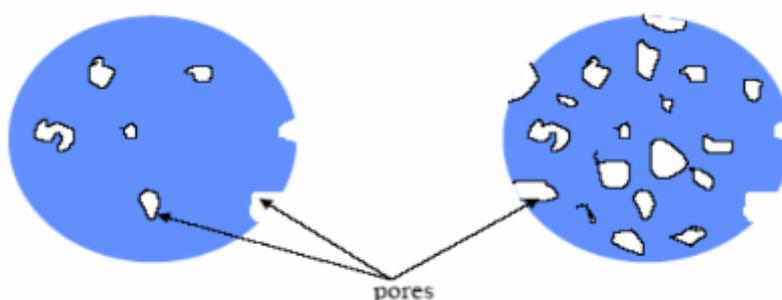


Figure II-2 Représentation bidimensionnelle de l'activation du charbon

II.3.a Activation physique

L'activation physique est un processus en deux étapes. Il s'agit de la carbonisation de matières premières suivie d'une activation à des températures élevées en présence de gaz oxydants appropriés tels que le dioxyde de carbone, la vapeur, l'air ou leurs mélanges.

II.3.b Activation chimique

La préparation du charbon actif par activation chimique est un procédé à une seule étape dans lequel la carbonisation et l'activation sont effectuées simultanément. L'activation chimique est considérée comme une méthode appropriée pour la production de charbons actifs hautement microporeux. Les agents d'activation les plus utilisés sont l'acide phosphorique, le chlorure de zinc et le sulfure de potassium. On trouve également d'autres agents chimiques tels que les hydroxydes d'un métal alcalin, du chlorure de magnésium ou bien de calcium. Tous ces produits sont des agents déshydratants forts.

Initialement, le précurseur est imprégné dans un agent activant chimique pendant un temps afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique. L'imprégnation entraîne une modification du squelette carboné par la création d'une structure et d'une surface poreuse, déshydrate l'échantillon, inhibe la formation de goudron et l'évolution des composés volatils, ce qui améliore le rendement du processus de carbonisation [29, 30].

La Figure II.3 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble des paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

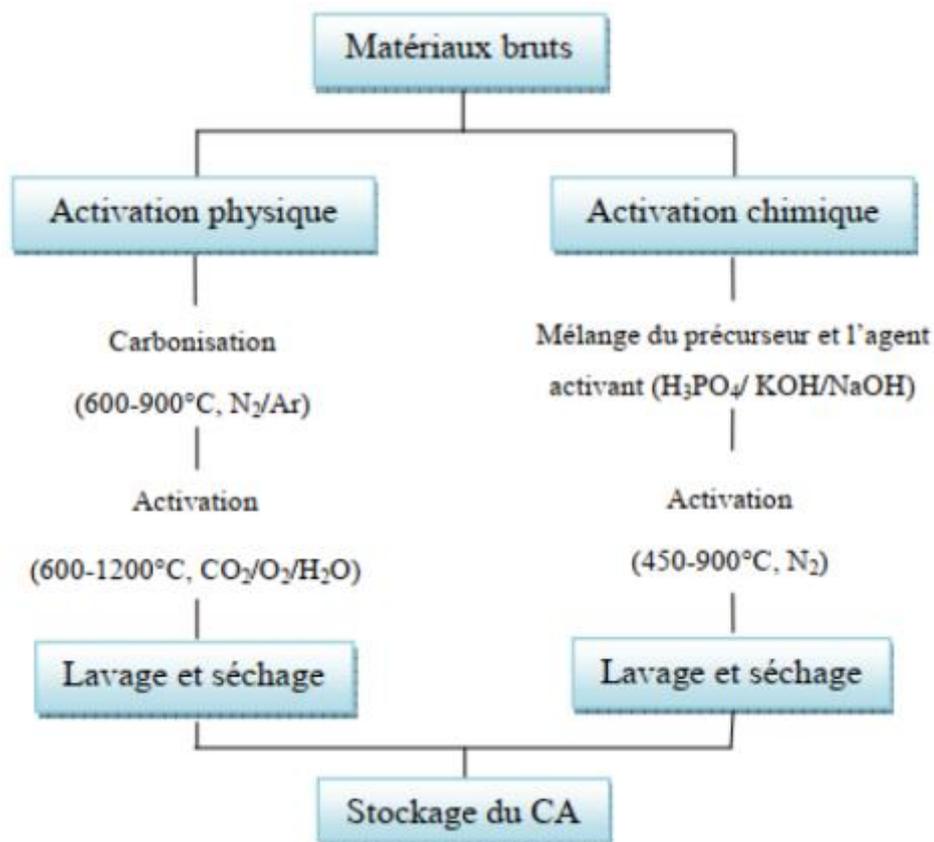


Figure II-3 Diagramme schématisé de processus de la production du charbon actif

II.4 Caractérisation des charbons actifs

Avant leur utilisation, les charbons actifs préparés passent par une série de caractérisations telles que :

II.4.a Analyse IRTF

Parmi les techniques de caractérisation qui permettent d'atteindre une connaissance approfondie des matériaux fonctionnels et d'envisager leur optimisation en vue d'être appliqués, la technique de spectrométrie Infrarouge est une méthode éprouvée, simple et rapide, qui fournit des informations sur la nature chimique et les propriétés physico-structurales du matériau [31]

II.4.b Indice d'iode

L'indice d'Iode est la masse d'iode adsorbée par gramme de charbon actif (mg d'I₂/gde CA) lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752).

L'indice d'Iode est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Å. Des charbons actifs ayant un indice d'Iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faibles poids moléculaires. La molécule d'iode ayant une surface de 4,4 Å², correspondante aux pores de diamètres moins de 10Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs, parce qu'il donne une indication essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores) [31].

II.4.c Indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du Bleu de Méthylène adsorbés par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du Bleu de Méthylène est égale à 1 mg/L. Ce dernier donne une indication sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule de Bleu de Méthylène est de 130Å² [32].

II.4.d Indice du phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbés par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol est utilisé pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide et aussi pour mesurer la porosité du charbon actif.

II.4.e Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des

solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58). Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible) [33].

II.4.f pH du Point de zéro charge pHPZC (point of zéro charge)

C'est le pH de la solution en équilibre avec le matériau, et qui correspond à une densité de charge électrique totale nulle. Il est déterminé par les mesures électrocinétiques (il est alors appelé le point isoélectrique) ou par l'étude de phénomènes de floculation/dispersion qui dépend de la charge nette totale des particules solides en suspension.

III L'ADSORPTION

III.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (appelés adsorbats) se fixent sur une surface solide (l'adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Ce processus est différent de l'absorption, où une substance se diffuse dans un liquide ou un solide pour former une solution. L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes. [34]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [35] comme montre la (figure III.1)

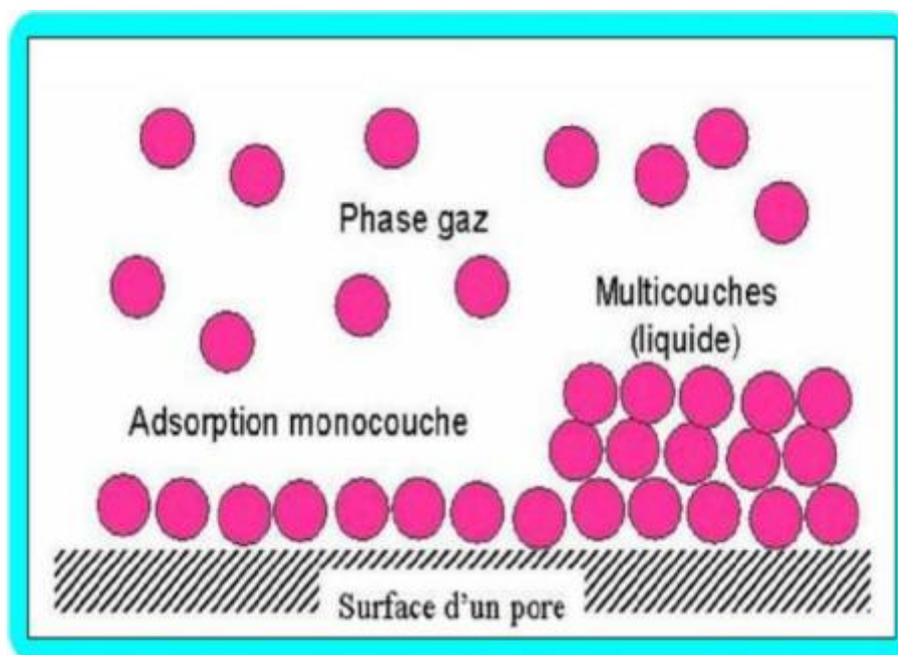


Figure III-1 Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption

III.2 Les types d'adsorption

III.2.a Chimisorption

La chimisorption est un phénomène d'adsorption par lequel des entités chimiques se lient de manière spécifique à la surface d'un solide, impliquant souvent des interactions fortes ou la formation de liaisons chimiques. Elle met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes, ioniques ou métalliques entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées [37].

III.2.b Physisorption

La physisorption, également appelée adsorption physique, est un processus d'adsorption où les molécules ou atomes (adsorbats) se fixent sur la surface d'un matériau solide ou liquide (adsorbant) par des interactions faibles et réversibles. Ce mécanisme repose principalement sur des forces de Van der Waals, des liaisons hydrogène et des interactions électrostatiques⁹. Contrairement à la chimisorption, la physisorption conserve l'identité des molécules adsorbées et ne conduit pas à la rupture de liaisons chimiques [37].

Tableau III-1 Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du Processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

III.3 Mécanismes d'adsorption

Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'atome. Ce phénomène est différent de l'absorption, par lequel un fluide ou le composant d'une solution solide rentre dans le volume d'une autre phase liquide ou solide.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression, se nomme la désorption.

L'adsorption est une technique de séparation de molécules d'un gaz ou d'un liquide par attraction sur un solide poreux. La rétention des molécules a lieu essentiellement sur la surface interne de l'adsorbant.

Le processus d'adsorption peut être divisé en plusieurs étapes:

- **Diffusion externe** : Les molécules de l'adsorbat se déplacent à travers la solution vers la surface de l'adsorbant.
- **Diffusion interne** : Les molécules de l'adsorbat se déplacent à travers les pores de l'adsorbant.
- **Adsorption de surface** : Les molécules de l'adsorbat se fixent sur la surface de l'adsorbant.

III.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs, dont les principaux sont [38]:

- **Propriétés de l'adsorbat** : La polarité, la solubilité et le poids moléculaire de l'adsorbat peuvent influencer son adsorption. Par exemple, un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour un adsorbant polaire.
- **Propriétés de l'adsorbant** : La polarité, le volume poreux, la surface spécifique et les fonctions superficielles de l'adsorbant peuvent affecter son efficacité d'adsorption. Par exemple, la quantité adsorbée est proportionnelle à la surface de l'adsorbant accessible à l'adsorbat.
- **Paramètres physico-chimiques du milieu** : La température et le pH du milieu peuvent influencer l'adsorption. Par exemple, l'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'absorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique).
- **Surface spécifique** : La surface spécifique de l'adsorbant joue un rôle important dans l'adsorption. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption sera importante [39]
- **Porosité** : La porosité de l'adsorbant, liée à la répartition de la taille des pores, joue un rôle significatif dans l'adsorption.
- **Structure moléculaire de l'adsorbat** : La structure moléculaire de l'adsorbat peut également influencer l'adsorption. Par exemple, les molécules avec une structure plus complexe peuvent avoir plus de sites d'adsorption potentiels.

III.5 Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un concept fondamental en chimie de surface et en science des matériaux. Il décrit la relation entre la quantité de molécules adsorbées sur une surface solide et la concentration de l'adsorbat dans le milieu environnant, à température constante. Cette relation est souvent représentée graphiquement, avec la quantité d'adsorbat sur l'axe des y et la concentration de l'adsorbat sur l'axe des x.

III.6 Classification des Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [40].

La figure (III.2) présente cette classification. Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

➤ Classe L : Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [41].

➤ Classe C : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine. Elle signifie que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution [41].

➤ Classe H : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [41].

➤ Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les uns contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

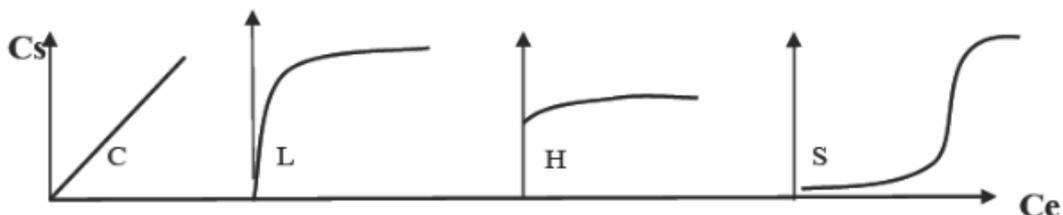


Figure III-2 Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et coll

III.7 Modélisation de l'équation d'adsorption

Il existe plusieurs modèles d'isothermes d'adsorption qui décrivent comment la quantité de molécules adsorbées varie avec la concentration de l'adsorbat. Voici quelques-uns des modèles les plus couramment utilisés :

III.7.a Isotherme de Langmuir

Ce modèle décrit l'adsorption comme une formation monocouche sur une surface homogène. L'équation de Langmuir est donnée par :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times b} + \frac{1}{b} C_e \quad (1)$$

Où :

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

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

K_L : constante correspond à l'énergie d'adsorption.

b : capacité maximale d'adsorption.

III.7.b Isotherme de Freundlich

Ce modèle représente l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec des énergies d'adsorption variables. L'équation de Freundlich est donnée par :

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} . \quad (2)$$

Sachant que :

q_e : la quantité d'entités adsorbées par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K_F : la constante de Freundlich (L/mg).

n : paramètre énergétique de Freundlich.

Lorsque : la valeur de n est : ($1 < n < 10$) cela indique une adsorption favorable, par contre si la valeur est : ($n < 1$) une faible adsorption [42].

➤ Les deux paramètres de Freundlich K_F et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression pour donner :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

III.7.c Isotherme de BET (Brunauer–Emmett–Teller) :

Ce modèle prend en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces avec différentes énergies d'adsorption¹. L'équation de BET est :

$$\frac{C \cdot P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{P}{P_0} \cdot \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \quad (4)$$

Où :

P : la pression du gaz

P_0 : la pression de vapeur saturante

V : le volume de gaz adsorbé

V_m : le volume de la monocouche

C : la constante BET.

III.7.d Isotherme de Temkin :

L'isotherme d'adsorption de Temkin est un modèle qui tient compte des interactions adsorbant-adsorbant et suppose une diminution linéaire de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation de la couverture¹⁵. L'équation de Temkin à l'équilibre est donnée par :

$$q_e = \left(\frac{R \times T}{b_T} \right) \text{Ln}(K_T \times C_e) . \quad (5)$$

Sous sa forme linéaire :

$$q_e = B_T \text{Ln}K_T + B_T \text{Ln}C_e \quad (6)$$

Où : avec $B_T = R \times T / b_T$

K_T et b_T sont des constantes caractéristiques du système adsorbant/adsorbant.

En posant (q_e) en fonction de ($\text{Ln}C_e$) on obtient une droite de pente B_T et d'ordonnée à l'origine ($b = B_T \times \text{Ln}K_T$), cela permet la détermination des deux paramètres de Temkin, K_T et b_T .

III.8 Modèles cinétiques d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique 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 [42] parmi ces modèles, on retient :

III.8.a Modèle de pseudo premier ordre

LANGRANGE (1889) a proposé un modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant [43] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \times (q_e - q_t) \quad (7)$$

Où :

k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo première ordre.

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (8)$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-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 $\log(q_e)$, comme montré la Figure III.3

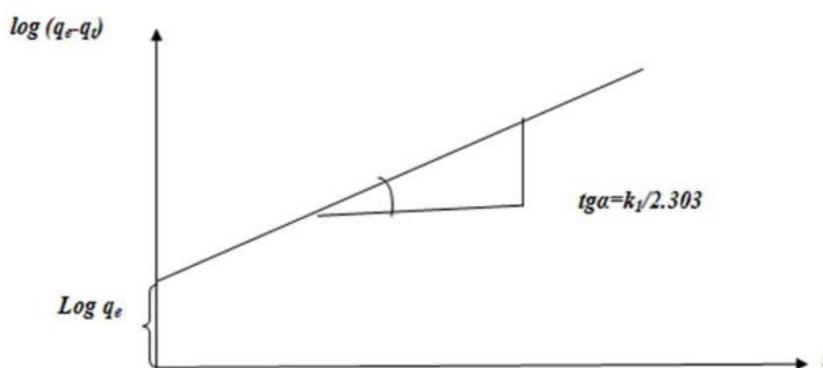


Figure III-3 représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre

III.8.b Modèle de pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide.

Où :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo deuxième ordre

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

L'intégration de l'équation (9) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_1 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t. \quad (10)$$

III.9 Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs ΔG , de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un Processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou, endothermique ($\Delta H > 0$).

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère permettant de différencier entre la chimisorption et la physisorption. Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van 't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R \times T} \quad (11)$$

Et la relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (12)$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution (L/g).

ΔH : Enthalpie (kJ/mole). ΔS : Entropie (kJ/mole).

ΔG : Energie libre (kJ/mole).

R : constante des gaz parfaits (8,314 J/mole. K).

Le tracé de la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de calculer les valeurs des paramètres Thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

III.9.a Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité q_e (x/m) (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) et la concentration dans la solution à l'équilibre soit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m \times C_e}. \quad (13)$$

Où :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

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

m : masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

PARTIE EXPERIMENTALE

IV MATÉRIELS ET MÉTHODES

IV.1 Produits et appareillage

I.1.a Produits

- Safranine
- Charbon activé par H_3PO_4
- Solution d' Iode.
- Hydroxyde de sodium NaOH.
- Acide chlorhydrique HCl.
- Chlorure de Sodium NaCl.
- Eau distillée

I.1.b Appareillage

- Balance analytique
- pH mètre.
- Etuve.
- Spectrophotomètre.
- Agitateur magnétique.

IV.2 Préparation du charbon actif

Une plante végétale méditerranéenne est rincée avec de l'eau, ensuite on fait sécher les feuilles en plein air après les avoir cueilli à la main, on met les feuilles dans l'étuve pendant 48 heures, à l'aide d'un mini hachoir nous éminçons les petites feuilles afin de les introduire dans le broyeur et obtenir la poudre finale.

Cette dernière est plongée dans un agent déshydratant, qui est de l'acide phosphorique à une concentration de 40% en poids et ceci pendant 1 heure et 30 minutes à une température de 170°C. Après l'imprégnation, une étape de filtration est réalisée, suivie d'un séchage des matériaux. Ensuite, il est soumis à une pyrolyse à 600°C pendant 3 heures. Par la suite, le matériau est lavé avec de l'acide chlorhydrique (0,01N) et plusieurs rinçages à l'eau distillée sont effectués jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec de l'acétate de plomb donne une réaction négative. À ce stade, le charbon chimiquement activé est prêt à être utilisé

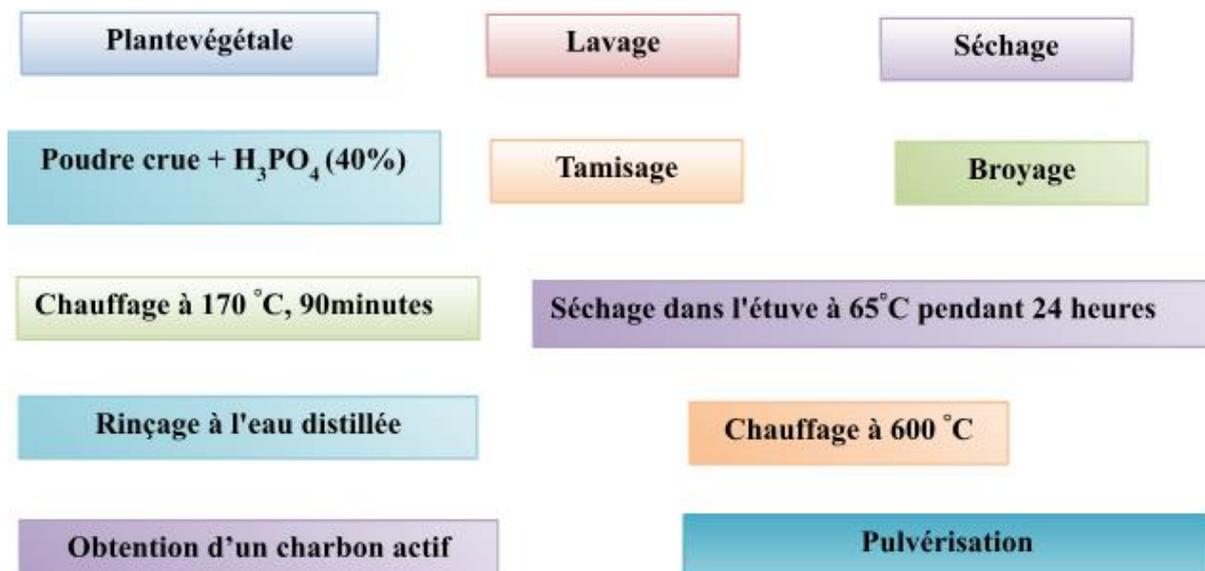


Figure IV-1 Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique

IV.3 La Substance organique étudiée

Le choix de cette molécule a été motivé, d'une part, par son caractère polluant pour l'environnement et d'autre part, par sa facilité de dosage dans l'eau.

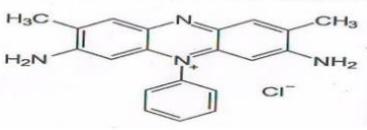
La safranine est le colorant étudié. Il s'agit d'un polluant organique de couleur rouge foncé appartenant à la famille des colorants azoïques et basiques. Il est également connu sous les noms de "Rouge de Safran", "Phénosafranine" ou "Benzosafranine".

Le safranine est couramment utilisée comme colorant dans l'industrie alimentaire pour donner une teinte rouge à certains produits tels que les bonbons, les viandes et les sauces. Il est également utilisé comme colorant dans les cosmétiques, les encres, les peintures et les produits pharmaceutiques. Par le passé, le safranine a également été utilisé à des fins médicales pour la coloration des tissus biologiques, facilitant ainsi leur visualisation et leur observation au microscope.

Cependant, il est important de noter que le Safranine peut être toxique et irritante pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Par conséquent, il est crucial de manipuler le safranine avec précaution et de suivre les protocoles de sécurité appropriés lors de son utilisation [44].

La structure moléculaire et les principales caractéristiques physiques et chimiques de la Safranine sont regroupées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV-1 Propriétés physiques et chimiques du colorant

Propriétés	Safranine
Formule brute	C ₂₀ H ₁₉ CLN ₄
Masse molaire(g/mole)	350,85
CI	50240
Aspect	Solide poudreux, brun-rouge
Solubilité	Soluble dans l'eau (35,5g/L)
Absorbance maximale (nm)	520
Structure	

IV.4 Différentes techniques de caractérisations

IV.4.a Indice d'iode

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon actif.

C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N.

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Le tableau V.1 représente le résultat obtenu.

Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. L'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, Jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut :

- Une solution d'acide chlorhydrique (HCL) de concentration 5% (v / v).
- Une solution d'iode 0,1 N.
- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

On pese 1g (0,6g – 0,1g – 0,2 g) de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 ml de HCl et on remue doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, on porte à ébullition pendant 30 secondes, on laisse refroidir à température ambiante, on transpose 100 ml de la solution d'iode dans le flacon, le bouche immédiatement et on agite pendant 30 secondes rigoureusement, filtre, ensuite on écarte les 20 à 30 ml du filtrat et récupère le reste dans un bécher. On Pipete 50 ml du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titre avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, on ajoute 2ml d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, note le volume V' et finalement on calcule la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V')/2$$

On calcule le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165}$$

On Calcule l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m}$$

IV.4.b pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

Le pHPCZ est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M) sont placés dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de

NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial}. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH_{final}=pH_{initial} est le pHPCZ du charbon [46].

IV.5 Études paramétriques

IV.5.a Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions du colorant Safranine de concentrations connues $C=50$ mg /L ont été successivement mise en contact avec 0,05 g d'adsorbant. Les mélanges ont été agités pendant des temps allant de 20 à 150 min, puis centrifugés pendant 30 min et la concentration résiduelle de colorant estimée à la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, λ_{max} , à l'aide d'un spectrophotomètre.

IV.5.b Effet de la dose d'adsorbant

Dans nos essais, nous avons fixé la concentration initiale du bleu de méthylène à 50 mg/L, et les masses des adsorbants, utilisés sont : (0,05 ;0,1 ;0,15 ;0,20 ;0,25 ;0,3 ;0,35 ;0,4) g de CA40% pour un temps de contact de 120 min.

IV.5.c Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption a été étudiée dans des milieux de pH différents (2 à 12), en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par HCl (1N) et NaOH (1N), tout en gardant constantes la concentration du colorant Safranine 50 mg/L et la masse de l'adsorbant 0,1 g pour un temps de contact de 120 min.

IV.5.d Détermination des isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption sert à établir une relation entre la quantité du polluant restante dans la solution et celle qui est adsorbée par le charbon actif à l'équilibre.

Dans une série de flacons, on prend les mêmes volumes d'échantillons 25 ml et on fait varier la masse de l'adsorbant de 50 mg/L. Les préparations sont soumises aux mêmes conditions d'agitation et de filtration, pendant un temps de contact adéquat. Ces suspensions sont filtrées, puis les densités optiques sont mesurées par un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée.

Les concentrations résiduelles des colorants à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnages établis.

Calcul des quantités adsorbées

Connaissant la concentration initiale du polluant en phase liquide, la concentration finale C_e . La quantité q_e adsorbé à l'équilibre est déduite par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) * V/m_{ads}$$

Où :

q_e : quantité adsorbée de soluté à l'équilibre (mg/g).

C_0 : concentration initiale de la phase liquide (mg/l).

C_e : concentration à l'équilibre de la phase liquide (mg/l).

m_{ads} : la masse de l'adsorbant (g).

V : volume de la solution (ml).

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée q_e en fonction de la concentration à l'équilibre C_e dans la phase liquide ($q_e = f(C_e)$).

IV.5.e Cinétiques d'adsorption

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption du colorant, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluant étudiés fixes.

Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 90, 110min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

IV.6 Méthode d'analyse

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est la spectrophotométrie UV-visible.

IV.4.a La spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie ultra-violet / visible est une technique d'analyse quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

- **Loi de Beer –Lambert**

Elle indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut être utilisée pour déterminer cette concentration. La détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit calculée directement de l'équation quand le coefficient d'extinction molaire est connu [45].

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante : $A = \epsilon_{\lambda} l C$

-**A** : absorbance

- ϵ_{λ} : la caractéristique d'une substance absorbante pour une longueur d'onde maximale en $Lmg^{-1}cm^{-1}$

-**l** : longueur de la cuve en cm

-**C** : la concentration mg/L

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration (ou la courbe d'étalonnage) donne est une droite de pente $K = \epsilon_{\lambda} l$.

IV.7 Application à l'adsorption

L'étude d'adsorption a été réalisée sur un déchet végétal transformé en charbon actif. Ces expériences ont été menées au sein du laboratoire Structure Élaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEAMM).

- **Etablissement de la courbe d'étalonnage**

L'expérience consiste à préparer d'abord une solution mère (SM) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées.

- **Préparation de la solution mère (SM)**

Une solution mère est préparée en dissolvant 100 mg de safranine dans de l'eau distillée dans une fiole de 1000 mL, ce qui correspond à une concentration de 100 mg/L.

- **Préparation des solutions filles**

À partir de la solution mère (SM), des échantillons étalons avec des concentrations allant de 1 à 12 mg/L ont été préparés.

IV.8 Courbe d'étalonnage

Chaque échantillon étalon a été analysé dans la plage visible à une longueur d'onde de 520 nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La longueur d'onde de 520 nm a été déterminée par balayage. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.1 et illustrés graphiquement dans la figure II.4.

Tableau IV-2 établissement de la courbe d'étalonnage

C(mg/l)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Abs	0	0,09	0,18	0,28	0,34	0,42	0,54	0,63	0,74	0,85	0,94	1,01	1,14

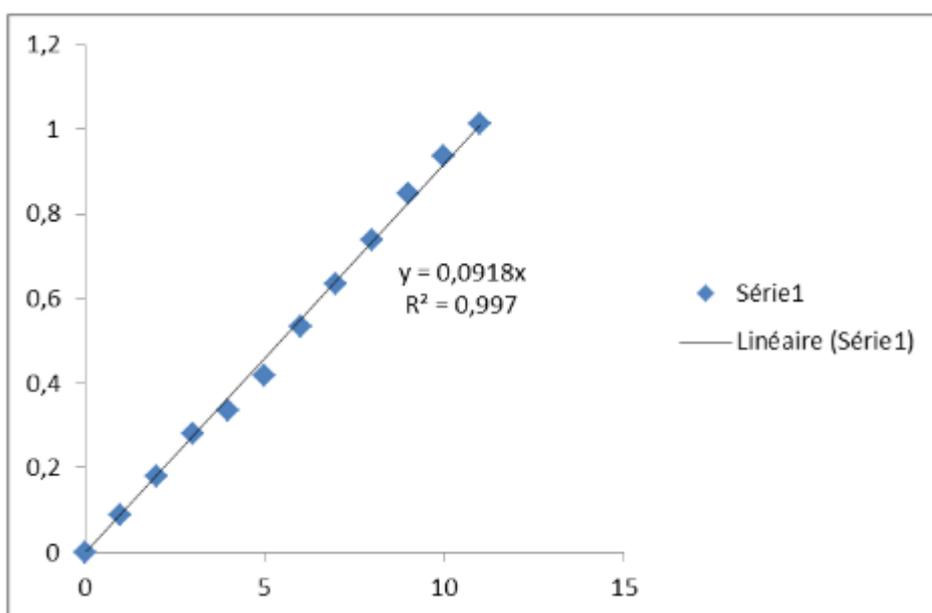


Figure IV-2 La courbe d'étalonnage de la safranine

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du safranine est $A = 0,0918 C$, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

V RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

V.1 Caractérisation de l'adsorbant

V.1.a Indice d'iode

On a obtenu les résultats suivants :

Charbon actif	CA40%
Indice d'iode mg/g	871.4

La valeur d'indice d'iode est de 871.4 mg/g CA40%. Ces résultats montrent que notre charbon activé par l'acide phosphorique H_3PO_4 est un matériau de porosité bien développée.

V.1.b pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Les résultats sont présentés graphiquement sur la figure V-1

Tableau V-1 pH initial et final de la solution de NaCl

pH_i	2,04	4,09	6,05	8,04	10	12
pH_f	2,22	4,25	5,4	6,2	6,96	11,49

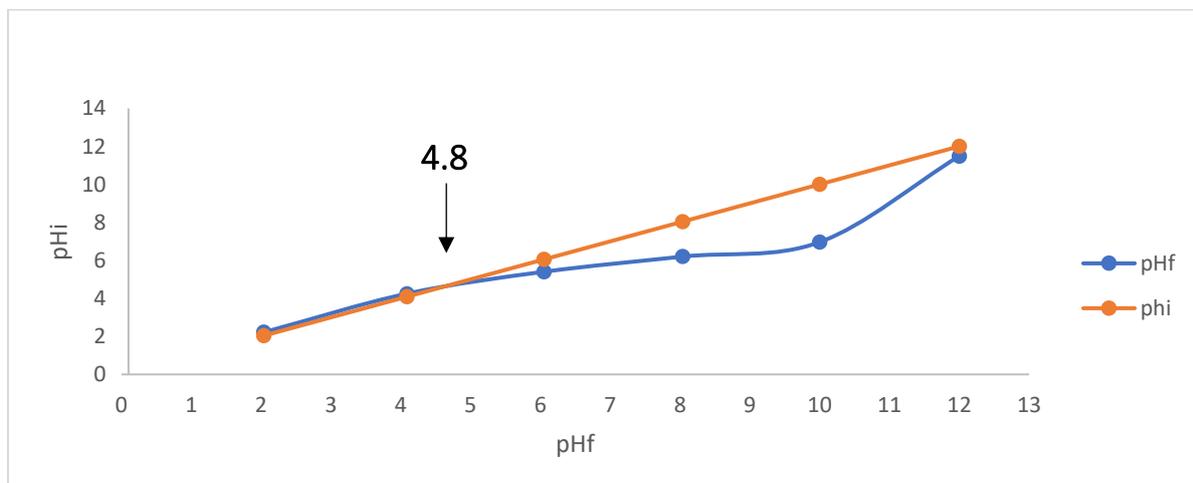


Figure V-1 Point de charge nulle pour le charbon actif CA40%

La surface du charbon actif peut acquérir une charge positive ou négative selon le pH du milieu. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pcz} du charbon ($pH < pH_{pcz}$), celui-ci a un comportement basique qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Par contre, si le pH du milieu est supérieur au pH_{pcz} du charbon ($pH > pH_{pcz}$), la surface de charbon actif présente une charge négative, qui favorise l'adsorption des espèces cationiques. La valeur de pH_{pcz} de CA40% est de 4.8 et le $pH_{solution\ nacl} = 6.05$

V.2 Etude paramétrique

V.2.a Effet du temps de contact

La figure V.2 et le tableau V.4 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption de la safranine par CA40%. Le pourcentage d'élimination du colorant augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante caractérisant l'état d'équilibre entre le charbon actif et le colorant présent dans la solution aqueuse.

Tableau V-2 Taux d'élimination de la safranine par CA40% en fonction du temps de contact (C=50 mg/L)

t(min)	20	30	50	80	90	120	150
Taux d'élimination CA40%	87,62	93,51	95,05	97,93	98,79	99,47	99,07

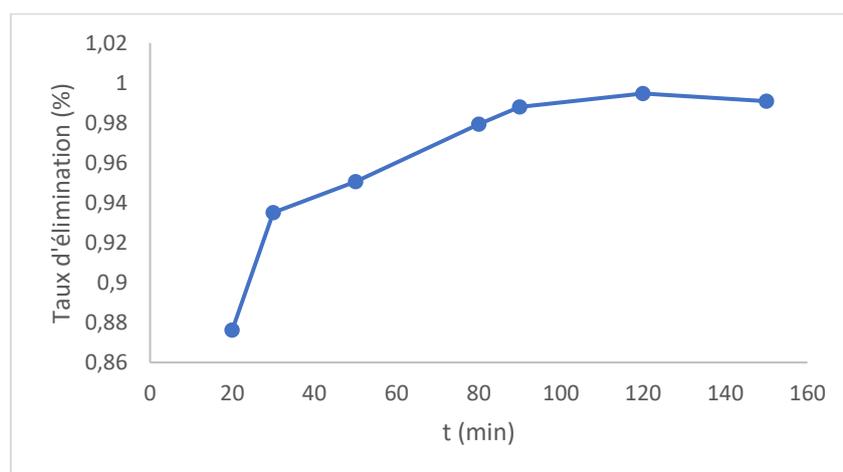


Figure V-2 Taux d'élimination de la safranine par CA40% en fonction du temps de contact (C=50 mg/l)

La figure V.2 montre que le temps a une influence significative sur l'adsorption du colorant. Nous constatons que l'adsorption du colorant safranine par CA40% a été assez rapide dans les 50 premières minutes, puis a augmenté progressivement avec le temps de contact. Après 120 min de temps de contact, aucune variation évidente du colorant adsorbé n'a été observée. Sur la base de ces résultats, 120 min ont été prises comme temps de contact d'équilibre.

V.2.b Effet de la dose de l'adsorbant

L'effet de la masse sur l'élimination de la safranine par le charbon actif dans les mêmes conditions est illustré sur la figure V.3

Tableau V-3 Effet de la dose du charbon actif sur l'adsorption de la safranine ($C_0=50$ mg/L).

m (g)	0,05	0,1	0,15	0,2
T%	98	99	99	99

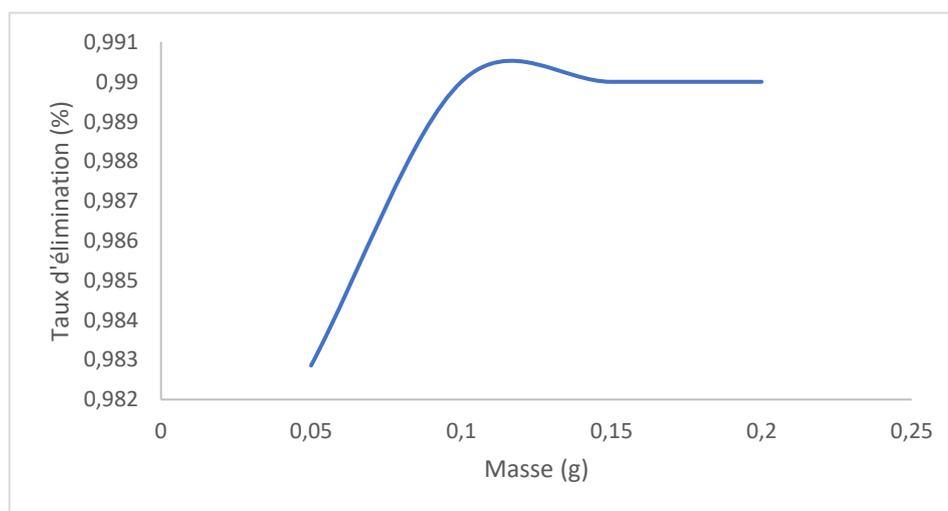


Figure V-3 Variation de la quantité adsorbée en fonction de la dose du charbon actif

En se référant à la figure V.3, on peut observer que l'augmentation de la quantité de charbon actif entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption, et que la capacité d'adsorption optimale du safranine est atteinte avec une dose de charbon actif de 0.1g. Ainsi, cette nouvelle dose sera utilisée dans toutes les expériences d'adsorption subséquentes. C'est un résultat prévisible auquel on peut s'y attendre, car en augmentant le nombre de molécules d'adsorbants il y aurait plus de surfaces disponibles pour la fixation du polluant. Par conséquent

la probabilité de rencontre (molécule –site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

V.2.c Influence du pH sur l'adsorption

On ne saurait trop insister sur l'importance du pH dans le phénomène d'adsorption, en particulier dans l'adsorption des colorants. Le pH est un paramètre essentiel pour contrôler le processus d'adsorption, car il a un impact direct sur la quantité adsorbée. Il peut modifier la charge de surface de l'adsorbant, le degré d'ionisation de l'adsorbat et le degré de dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant.

Dans le but d'étudier l'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption, nous avons mis en contact, dans une série de béchers, successivement 0,1 g de charbon actif avec 25 mL de solutions à différents pH. Les valeurs de pH de ces solutions varient entre 2 et 12. L'ajustement du pH a été réalisé en utilisant de l'acide chlorhydrique pour les pH acides et de l'hydroxyde de sodium pour les pH basiques.

Le mélange a été agité pendant une durée préalablement déterminée, puis filtré et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde de 520 nm. Les résultats obtenus ont été regroupés dans le tableau V.4 et sont présentés graphiquement dans la figure V.4

Tableau V-4 Effet du pH sur l'adsorption du safranine par le charbon actif ($C_0 = 50$ mg/L).

pH	2,11	4,02	5,75	8,07	10
T%	0,996	0,995	0,993	0,994	0,982

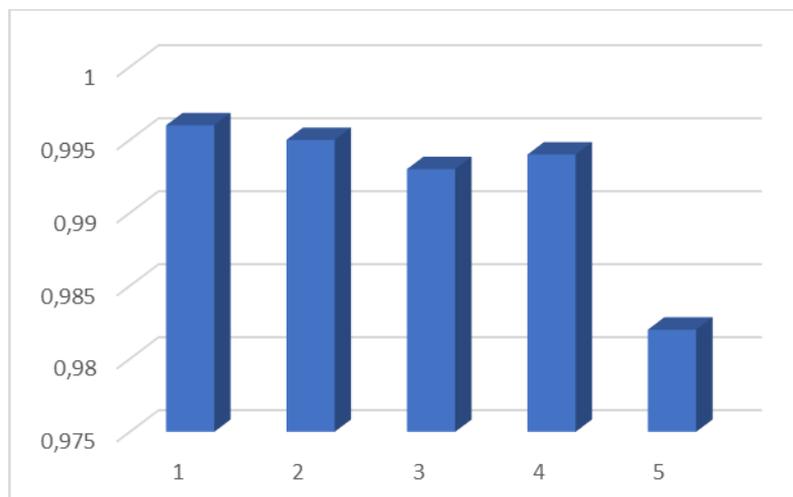


Figure V-4 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction du pH.

En examinant la figure V.4, il est évident que les capacités optimales sont généralement obtenues à des valeurs de pH acides, avec un maximum de capacité d'adsorption atteint à un pH de solution.

La safranine est un colorant cationique, où sa charge positive est attribuée à un atome d'azote protoné présent dans sa structure.

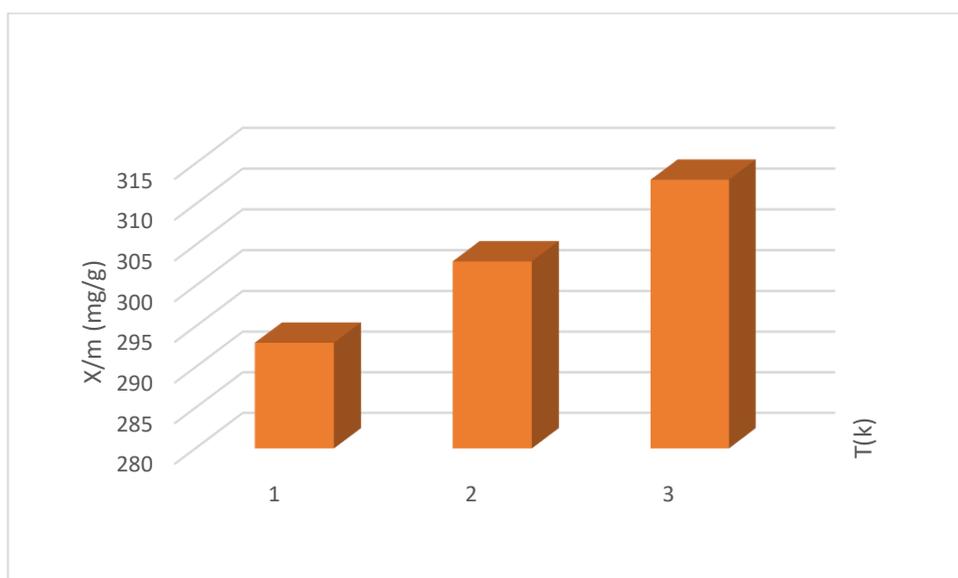
V.2.d Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant par le charbon actif, des flacons contenant 25 mL de solutions de safranine de concentrations et de pH connus ont été préparés. À chaque flacon, nous avons ajouté 0,1 g de charbon actif. Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain-marie équipé d'un thermostat permettant de régler la température à 20, 30 et 40 °C respectivement. Pendant une période de 2 heures, les échantillons ont été agités, puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont répertoriés dans le tableau et sont représentés graphiquement sur la figure V.5.

Tableau V-5 Effet de la température sur l'adsorption du safranine par le charbon (C0=50 mg/L)

T (K)	293	303	313
1/T	0,00341	0,0033	0,00319
LnKd	3,548	3,812	4,412
Q	4,964	7,459	9,969

*Figure V-5 Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la température*

Selon l'histogramme, on peut conclure que la capacité d'adsorption du charbon actif s'améliore avec l'augmentation de la température. En effet, à mesure que la température augmente, la quantité de polluant éliminée augmente également. Cette augmentation peut être attribuée au fait que l'élévation de la température accroît la mobilité des molécules d'adsorbat ainsi que leur vitesse de diffusion à travers la couche limite externe et les pores internes des particules adsorbantes. Cette amélioration est due à la diminution de la viscosité de la solution, ce qui facilite l'interaction du colorant avec les sites d'adsorption moins accessibles.

Afin de confirmer ces résultats, les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) liés au processus d'adsorption ainsi que le coefficient de distribution K_d ont été calculés. Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ est présenté dans la figure V.6

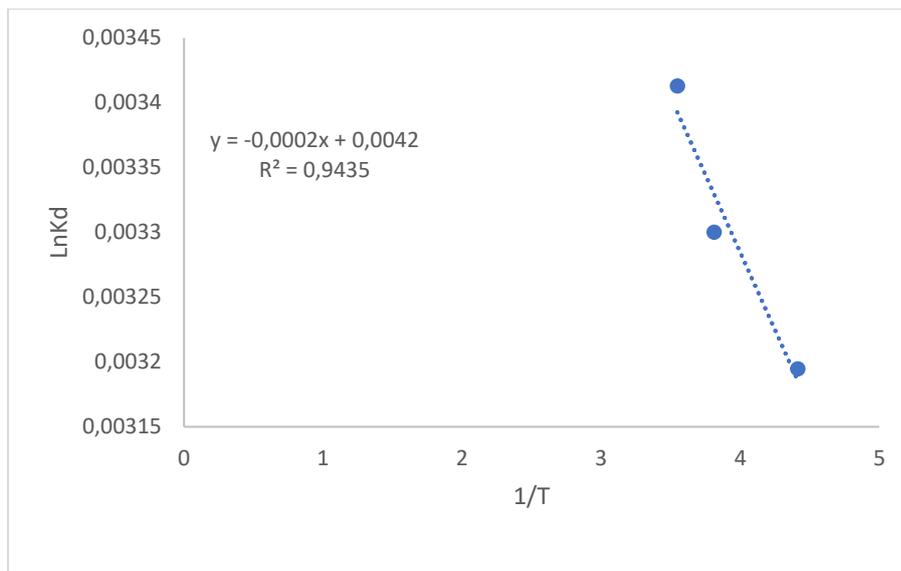


Figure V-6 Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$

À partir de la représentation graphique de la figure V.6, les valeurs de ΔH et ΔS sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Le tableau V.5 regroupe les valeurs des grandeurs thermodynamiques obtenues.

Tableau V-6 Paramètres thermodynamiques d'adsorption ($C_0=50\text{mg/L}$)

Equation	ΔG° (kJ/mol)			ΔH° (KJ/mo l)	ΔS° (KJ/mol.K)
	293 K	303 K	313 K		
$y = -0,0002x + 0,0042$	-10,2279	-10,577	-10,926	-0,00166	0,034902

La valeur Négative de l'énergie libre ΔG à 25°C indique que le processus d'élimination du colorant safranine est spontané. Cependant, les valeurs de ΔG diminuent avec l'augmentation de la température et restent négatives, ce qui témoigne de la spontanéité du processus et démontre que la meilleure adsorption est obtenue à haute température.

Les valeurs positives de ΔS suggèrent que les molécules de safranine adsorbées à l'interface solide-liquide sont moins ordonnées.

La valeur négative de ΔH indique que l'adsorption du safranine est exothermique, ce qui signifie que l'adsorption est favorisée par une augmentation de la température.

V.2.e Isothermes d'adsorption

Dans une série de béchers, nous avons successivement ajouté la quantité optimisée de charbon actif et 25 mL de solutions filles de concentrations variant de 50 à 600 mg/L. Le mélange a été agité pendant une durée prédéterminée, puis filtré et analysé. Par la suite, nous avons calculé la quantité adsorbée (x/m) en utilisant l'équation suivante :

$$x/m=(C_0-C_e).V/m$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbant (mg/L).

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

V : Volume d'adsorbant (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

Tableau V-7 Valeurs de l'isotherme d'adsorption de la safranine par charbon actif

C_e (g/L)	0,593	0,670	4,923	20,879	82,417	129,890	376,373
Q (mg/g)	12,351	24,832	36,269	44,780	54,395	55,027	55,906

L'isotherme est représentée sur la figure V.7.

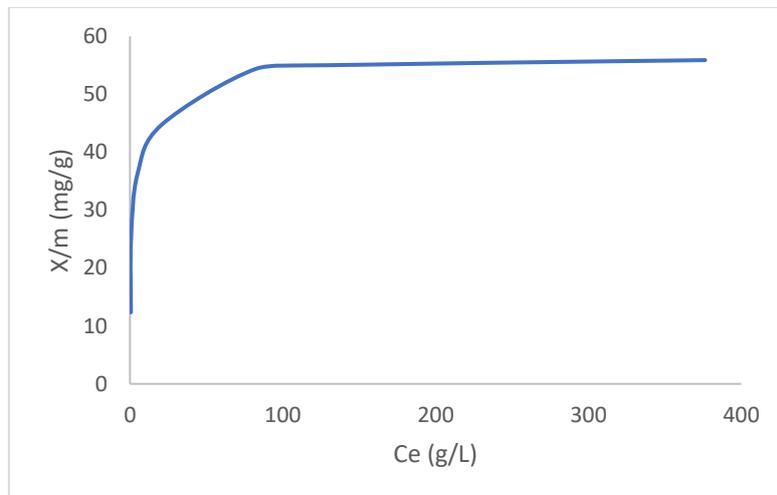


Figure V-7 Isotherme d'adsorption de la safranine par charbon actif

D'après la figure V.7 et en se référant à la classification de Giles et Coll, l'isotherme obtenue est de type L. On observe que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier, ce qui indique la saturation des sites de la surface du charbon actif.

➤ **Modélisation des isothermes d'adsorption**

Les résultats de modélisation de l'isotherme d'adsorption de la safranine, selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, sont présentés dans les figures (V.8.9.10).

Tableau V-8 Valeurs du modèle de Langmuir linéarisée

Ceq	0,593	0,670	4,923	20,879	82,417	129,890	376,373
Ce/Qe	0,048	0,026	0,135	0,466	1,515	2,360	6,732

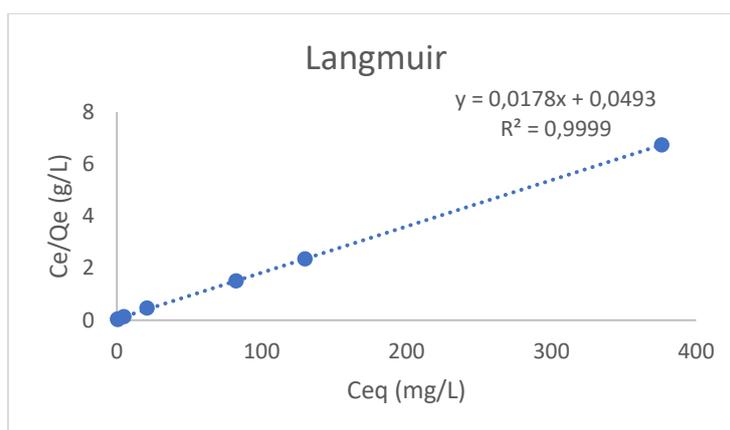


Figure V-8 Le modèle de Langmuir linéarisée

Tableau V-9 Valeurs du modèle de Freundlich linéarisée

LogCe	-0,226	-0,173	0,692	1,319	1,916	2,113	2,575
LogQe	1,091	1,395	1,559	1,651	1,735	1,740	1,747

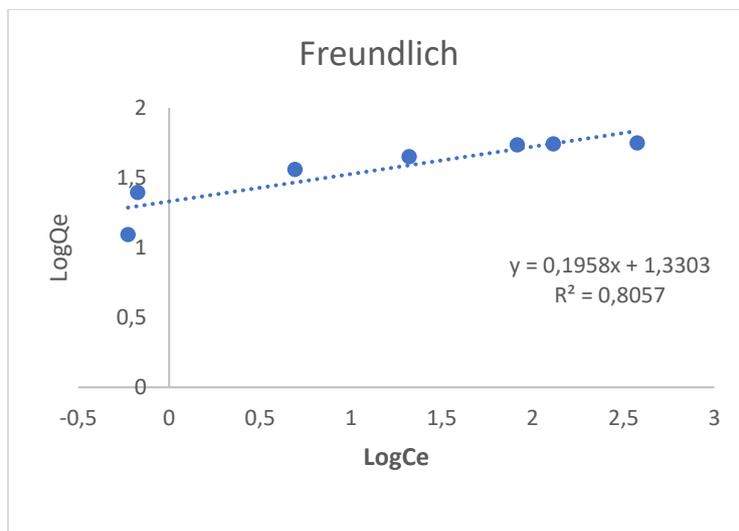


Figure V-9 Le modèle de Freundlich linéarisée

Tableau V-10 Valeurs du modèle de Temkin linéarisée

Q	12,351	24,832	36,269	44,780	54,395	55,027	55,906
LnCe	-0,521	-0,399	1,593	3,038	4,411	4,866	5,930

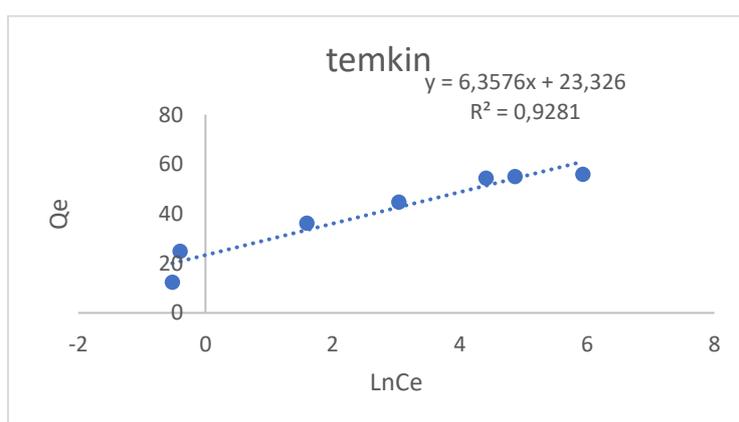


Figure V-10 Le modèle de Temkin linéarisée

À partir des modèles tracés dans les figures (V.8 - V.9 - V.10), les constantes des modèles ont été calculées. Les valeurs de ces constantes sont regroupées dans le tableau V.7.

Tableau V-11 Les constantes de Freundlich, Langmuir et Temkin

Modèles	Freundlich $Y = 0.1958X + 1,3303$			Langmuir $Y = 0,0178x+0.0493$			Temkin $Y = 6.3576x+23.326$		
Paramètres	R^2	N	K_f	R^2	B (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Kt	A_T
Linéaire	0.80	5,10	21,39	0,99	56,18	0,36	0,92	39,21	6,36

D'après les valeurs des coefficients de détermination indiquées dans le tableau ci-dessus, nous pouvons conclure que les modèles de Langmuir et de Temkin linéarisés sont les plus adaptés à nos résultats expérimentaux. Concernant l'équation de Langmuir, la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite permettent de déterminer la capacité maximale d'adsorption (b) ainsi que la constante KL. Quant à l'équation de Temkin, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer les valeurs de A et B.

V.2.f Cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques sont pris en considération pour étudier le processus d'adsorption. Des tests d'adsorption ont été réalisés en utilisant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec la dose et le pH optimaux déterminés précédemment. La cinétique d'adsorption a été étudiée en appliquant les modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures (V.11 – V.12).

Tableau V-12 Valeurs du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la safranine (CO=50mg/L)

t	5	10	20	40	60	80	90	110
Log(Qe-Qt)	-0,735	-1,055	-1,218	-1,199	-1,606	-2,260	0,00000	0,00000

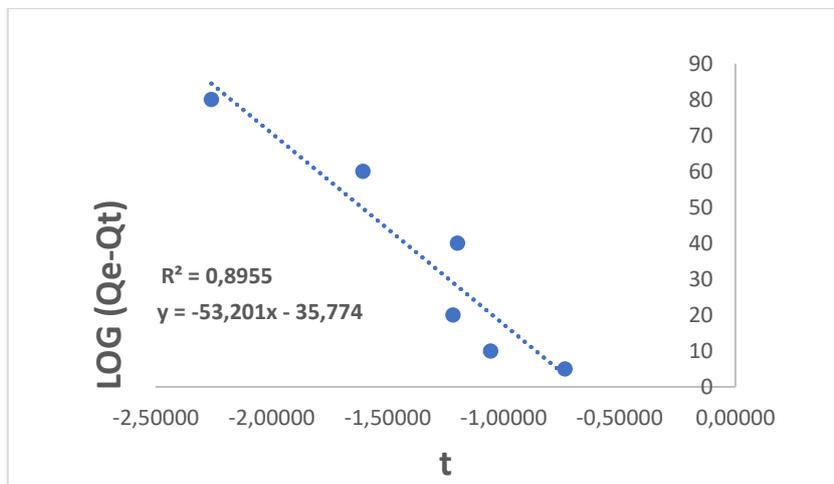


Figure V-11 Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption du safranine ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif.

Tableau V-13 Valeurs du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la safranine ($C_0 = 50\text{mg/L}$)

t	5	10	20	40	60	80	90	110
t/Qt	0,40643	0,80656	1,60955	3,21981	4,81481	6,40986	7,20792	8,80968

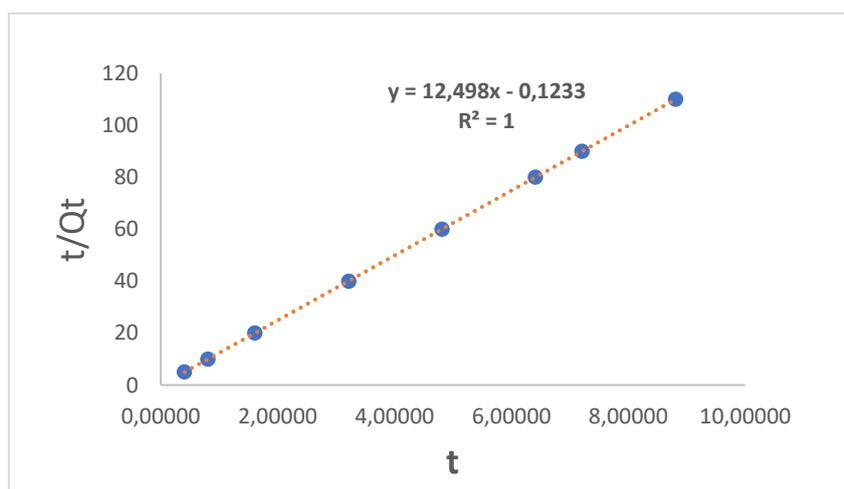


Figure V-12 Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption du safranine ($C_0 = 50\text{mg/L}$) par le charbon actif

Tableau V-14 Tableau récapitulatif des constantes des modèles cinétiques

		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	$q_e(calc)$ (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_e(calc)$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	h (mg/g.min)	R^2
50	24,81	1,69	0,05	0,89	25,06	0,04	24,81	1

Selon ces résultats, nous remarquons que l'application du modèle du pseudo-premier ordre conduit à des coefficients de détermination (R^2) de 0,89 pour une concentration de colorant de 50 mg/L. Toutefois, les quantités adsorbées calculées par ce modèle ne correspondent pas aux valeurs expérimentales. En revanche le modèle du pseudo-second ordre présente un coefficient de détermination élevé, atteignant 1, les quantités adsorbées calculées par ce modèle (25.06) sont pratiquement identiques aux valeurs expérimentales. Par conséquent, nous pouvons conclure que l'adsorption suit effectivement le modèle du pseudo-second ordre.

Tableau V-15 Comparaison entre charbon actif étudié et ceux de la littérature

Charbon actifs	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)	Réf
Notre CA40%	56,17	
Zéolithe	65,35	[47]
Balles de riz activée	4,0139	[48]
Graines de mangue activée	34,48	[49]
Charbon actif (rafles de maïs)	1428,57	[50]

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente étude rentre dans le cadre de la valorisation d'un déchet végétal naturel, en vue de la dépollution des eaux contaminées par la Safranine en étant un polluant organique .

Cette étude a pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité de ce déchet, en l'activant chimiquement avec de l'acide phosphorique 40%, dans le processus d'adsorption de la safranine.

La première étape du travail consiste en une synthèse bibliographique, non exhaustive, relative à la pollution environnementale, au phénomène d'adsorption, aux polluants organiques ainsi qu'au charbon actif utilisé afin de traiter les effluents industriels.

La deuxième partie de l'étude a pour but la caractérisation du charbon actif par deux techniques chimiques. La mise en œuvre des études cinétique et thermodynamique, de l'équilibre d'adsorption du colorant présent en solution fait également partie de ce travail expérimental.

Nous avons d'abord entrepris la caractérisation en matière de microporosité qui a été accomplie par la détermination de l'indice d'iode. La valeur obtenue est de 871.4 mg/g.

Le pH de point de charge nulle pH_{zpc} du charbon actif à 40% a été aussi déterminé, il est égale à 4,8 .

L'étude paramétrique de l'adsorption tels que effet du temps, dose et pH ont été étudiés pour évaluer la capacité du charbon actif . le temps de contact adsorbat/adsorbant est de 2 heures, une dose optimale est de 2g/l, alors que le pH n'a pas beaucoup influencé le potentiel d'adsorption .

Le comportement thermodynamique a révélé que l'adsorption de la safranine par le charbon activé à 40% est spontanée et favorable

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le modèle qui décrit le mieux la cinétique d'adsorption de la safranine par le charbon actif.

Les modèles d' isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et de Temkin ont été utilisés pour la description de l'équilibre d'adsorption de la Safranine sur le charbon actif 40%

D'après la classification de Giles et Coll., l'adsorption étudiée est de type L, et le modèle de Langmuir fourni un coefficient de détermination avoisinant l'unité, et une capacité d'adsorption de 56,17 mg/g.

Cette étude montre la faisabilité de valoriser un déchet végétale en le transformant en matériau à forte valeur ajoutée pouvant être appliqué comme un nouvel adsorbant prometteur pour traiter les effluents industriels chargés en colorants.

Comme perspectives, il est souhaitable de faire une caractérisation approfondie du charbon activé et d'appliquer ce dernier à d'autres substances polluantes organiques et inorganiques afin de valoriser d'avantage dans la lutte contre la pollution de l'environnement.

Références bibliographiques

- [1] A. Özer, H.B. Pirinççi, «The adsorption of Cd (II) ions on sulphuric acid-treated wheat bran, J. Hazard. Mater. B 137 849–855 (2006).
- [2] B. Souheila, «Elimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée,» mémoire en ligne, Souk Ahras, 2013.
- [3] Emna E. Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 21/03/2011.
- [4] K. MOKEDEMI, Etude spectroscopique d'un charbon actif par H₃PO₄ activation, (2017).
- [5] Zollinger H., colorchemistry. Synthesis, Properties and applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [6] O., Dussart Marnier and B Seraud. *la tribune de l'eau.*, (1991). 44, 554, 15-22
- [7] H.Mansour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L.ChekirGhedira et R.Mosrati, les colorants textiles source de contamination de l'eau, revue des sciences de l'eau, vol.24, pp.209-238, 2011.
- [8] R. IRANKUNDA, élimination de la Rhodamine B par un biosorbant, mémoire de master, université de Mostaganem, 2018
- [9] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [10] R.Perrin, J.Pscharff, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, pp : 661-679.
- [11] VanderZeeF.P, « Anaerobic azodyer reduction », thèse doctorat ; wageningen Univerity, the Netherlands (2002).
- [12] Zille.A, « Laccase Reaction for Textile Application », thèse Doctorat ; University of Engenharia (2005).
- [13] Bizani E., Fytianos K., Poulios I., Tsidiris V., « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solution and wastewaters in the presence of titanium dioxide » ; *J. Hazardous Materials* 136, 85-94, (2006).
- [14] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [15] 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 (2013) 629–641.
- [16] SLASLI M A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorant, Université de Neuchâtel, 3/12/2002.
- [17] HALIMACHENINI, Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique «ORANGE G» en milieu aqueux homogène et hétérogène, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, page 5,8
- [18] Nour 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, 2014, page 7, 9, 12, 13, 17
- [19] Samira Guendouz, Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau, thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar Annaba, 2014, page 18
- [20] Mr Lamri NAIDJA, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Magister en chimie, Université Mentouri de Constantine, 2010, page 9, 10, 11, 26, 27, 29, 31, 32
- [21] S. Shore. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. Volume 1-colorants. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre. (1990).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [22] JR W J., WEBER B. VANVLIET, Fundamental concepts for applications of Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase. Ann Arbor Science, Michigan, U.S.A. (1980).
- [23] Ayalri, Journal of Hazardous Materials, Chen, (1996) (Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. (2011). Thèse Université de Strasbourg, France, p75-86.
- [24] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussand, S. Malato, J. Balanco, M.I. Maldonado, JM. Herrmann, Appl. Catal. B : Environ. 46(2003)319-332.
- [25] Flood, E. A. The Solid-Gas Interface ; Marcel Dekker INC, New-Yok (1967).
- [26] Smisek, M. And Cerny, S., Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier Pub., Comp., New York (1970)
- [27] Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., Ismadji, S. Activated carbon from jackfruit peel waste by H3PO4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. Chemical Engineering Journal, 140(2008) 32-42.
- [28] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management, 27 (2007) 1129-1138.
- [29] Rodriguez-Reinoso F., In: Marsh,,H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), Introduction to carbon technologies, Spain, Secretariado de publicaciones, (1997) 35-101.
- [30] Williams P. T., A. R. Reed, High grade activated carbon matting derived from the chemical activation and pyrolysis of natural fibre textile waste, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004) 971-986.
- [31] Ecologix Environmental Systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [32] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D;Equilibrium and dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons journal of Carbon Science Vol. 5, pp. 170-179;(2004).
- [33] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. Carbon Science. 5, 170. (2004).
- [34] Bougdah N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire de Magister, Université 20 Août 55-Skikda, 2007.
- [35] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [36] Khalfaoui A. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de Doctorat, Université Mentouri - Constantine, 2012.
- [37] "ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF - Jussieu." Jussieu, Université Pierre et Marie Curie, 2024.
- [38] M. Lopez-Ramon V. Stoeckli., F. Moreno-Castilla .C. Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. Carbon, 37. (2000). pp. 1215-1221
- [39] School of Chemistry, « Proceeding of the International Symposium on surface Area Determination », University of Bristol, U.K, (1969).
- [40] DEBBAZ. A, Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir d'un déchet agricole. Mémoire de master, Université Kasdi Merbah Ouargla, (2016).
- [41] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007)

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42] Gharbi Hanane kheira, Guentrah Khadidja, Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Mémoire de Master, Génie chimique université de Mostaganem (2021).
- [43] Hammou.D, Elimination d'un polluant par deux charbons actifs Préparé à partir d'un déchet végétal, Mémoire master Université Abdelhamid ibn badis (2022).
- [44] S. ATTOUTI, Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants, Thèse de Doctorat, université de Mostaganem, (2013).
- [45] F. DENAT, Spectroscopie UV-visible, ICMUB UMR 5260.
- [46] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. Rev. Cong. Sci. Nuc.18 (2002) 135 – 144.
- [47] Mostafa R. Abukhadra, Aya S. Mohamed. Adsorption Removal of Safranin Dye Contaminants from Water Using Various Types of Natural Zeolite . volume 11, P 1635-1647, 2019
- [48] VK Gupta, A Mittal, R Jain, M Mathur Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials— activated, S. K. Yazdi, and S. Hosseini ,Equilibrium and Kinetic Studies of Safranin Adsorption on carbon and activated rice husks , Journal of Colloid and Interface Science 303 (2006) 80–86
- [49] M. Rasool Malekbala, S. M. Soltan Applications kali-Treated Mango Seed Integuments, International Journal of Chemical Engineering and , Vol. 3, No. 3, June 2012
- [50] S. Preethi, A. Sivasamy,, S. Sivanesan, V. Ramamurthi, and G. Swaminathan , Removal of Safranin Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Corncob Activated Carbon , Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 7627-7632