

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Civil et d'Hydraulique

Référence :...../ 2023

جامعة محمد خيضر-بسكرة

كلية العلوم والتكنولوجيا

قسم الهندسة المدنية والري

المرجع: / 2023



Mémoire de Master

Spécialité : Hydraulique

Option : Hydraulique Urbaine

Thème :

**Possibilité d'élimination d'un colorant par adsorption
sur charbon actif d'origine agricole**

Encadré par :

Pr .GUERGAZI Saadia

Présenté par :

BOUHAFS Habiba

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

Je remercie dieu le tout puissant qui m'a donné la force et le courage afin que mon travail puisse voir le jour.

Je tiens à exprimer nos plus profonds et sincères remerciements à notre encadreur **Pr. Guergazi Saadia**, Professeur à l'université de Biskra et directrice du laboratoire LARHYSS pour son accueil, le temps passé ensemble et le partage de ses connaissances.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les membres du laboratoire LARHYSS qui ont participé au succès de mes études. Je remercie particulièrement le **Pr. Ounoki Samira**, **Pr. Youcef Laila** et **Dr Nouiwa Asma**.

Nous tenons aussi à remercier **Dr. ISSAM Abdesselam** : Chef de département Génie Civil et d'Hydraulique

A tous mes professeurs.

BOUHAFS Habiba

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

A la mémoire de mon père, que dieu tout puissant l'accueille dans son vaste paradis.

A ma mère qui m'a soutenue toujours avec ses vives affections.

A mes frères

A mes sœurs

A mes chers nièces et neveux, Meriem, Baraa, Sirine, Mohamed Mouaad et Wassim

A toute ma famille

A ma chère sœur AOUMEUR Fatiha

A tous mes amis sans exceptions

BOUHAFS Habiba

المخلص :

المساهمة في معرفة قدرة الامتزاز لفحم منشط من نوع زراعي، محضر من الخروب ومفعّل بالمصل (CAC) ، بهدف إزالة صبغة كاتيونية، وهي الكريستال البنفسجي (CV) ، في محلول صناعي من الماء المقطر، كان الهدف الرئيسي لدراستنا. يتميز CAC بمساحة سطحية تبلغ حوالي 441.15 م²/جم و pH_{pzc} (الرقم الهيدروجيني عند نقطة الصفر للشحنة) بقيمة 7,06. أظهرت العوامل التفاعلية المختلفة التي تم اختبارها والتي تؤثر على عملية الامتزاز لدينا أن أقصى كفاءة لإزالة CV هي 97,71%، مصحوبة بكمية امتزاز تبلغ 58,63 مجم/جم. يتم تحقيق هذه الكفاءة بعد وقت تحريك قدره 60 دقيقة. أثبت تطبيق النموذج الحركي أن نموذج الرتبة الأولى هو الأكثر ملاءمة وأن عملية الامتزاز هي في الأساس فيزيائية. زيادة تركيز CV الأولى تقلل من كفاءة عملية الامتزاز، حيث تنخفض من 99,14% إلى 95,70% ومن 76,56 إلى 3,96 مجم/جم على التوالي لكفاءات إزالة CV والكمية الممتصة بواسطة CAC في هذه المرحلة، يثبت تطبيق نماذج المتساويات أن نموذج لانجموير هو الأنسب لوصف امتزاز الأصباغ. تتأثر إزالة CV بتركيز معين من CAC ، وقد شهدت كفاءة عملية الامتزاز انخفاضاً طفيفاً مع زيادة كتلة CAC. أثبتت هذه الدراسة أن CAC له تأثير كبير على امتزاز الأصباغ الكاتيونية ويمكنه معالجة التلوث بهذه الأصباغ بشكل فعال.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الكريستال البنفسجي، الماء المقطر، فحم الخروب المنشط

Résumé :

Contribuer à la connaissance de la capacité d'adsorption d'un charbon actif de type agricole, préparé à partir du caroube et activé par le sérum (CAC), dont le but est l'élimination d'un colorant cationique, le Cristal Violet (CV), en solution synthétique d'eau distillée, était l'objectif principal de notre étude. Le CAC est caractérisé par une surface spécifique de l'ordre de 441,15 m²/g et un pH_{pzc} (pH au point de charge zéro) de 7,06. Les différents paramètres réactionnels testés influent sur notre procédé d'adsorption ont montré que le rendement maximal d'élimination du CV est de 97,71 %, accompagné d'une quantité d'adsorption de 58,63 mg/g. Cette efficacité est obtenue après un temps d'agitation de 60 minutes. L'application du modèle cinétique a prouvé que le modèle du pseudo-premier ordre est le plus favorable et que le processus d'adsorption est globalement physique. L'augmentation de la concentration initiale du CV réduit l'efficacité du processus d'adsorption, passant de 99,14 % à 95,70 % et de 76,56 à 3,96 mg/g respectivement pour les rendements d'élimination du CV et la quantité adsorbée par le CAC. À ce stade, l'application des modèles d'isothermes prouve que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'adsorption des colorants. L'élimination du CV est influencée par une certaine concentration de CAC, et l'efficacité du processus d'adsorption a subi une légère diminution avec augmentation de la masse de CAC. Cette étude a démontré que le CAC a un effet significatif sur l'adsorption des colorants cationiques et peut traiter efficacement la contamination par ces colorants.

Mots clés : Adsorption, Cristal Violet, Eau distillée, Caroube Charbon Actif

Abstract

Contributing to the knowledge of the adsorption capacity of an agricultural-based activated carbon, prepared from carob and activated by serum (CAC), whose aim is the removal of a cationic dye, Crystal Violet (CV), in a synthetic solution of distilled water, was the main objective of our study. A specific surface area of about 441.15 m²/g and a pH_{pzc} of 7,06 (pH at the point of zero charge) characterize the CAC. The various reaction parameters tested that influence our adsorption process showed that the maximum removal efficiency of CV is 97,71%, accompanied by an adsorption amount of 58,63 mg/g. This efficiency is achieved after an agitation time of 60 minutes. The application of the kinetic model proved that the pseudo-first-order model is the most favourable and that the adsorption process is mainly physical. The

increase in the initial concentration of CV reduces the efficiency of the adsorption process, decreasing from 99,14% to 95,70% and from 76,56 to 3,96 mg/g respectively for the CVremoval efficiencies and the amount adsorbed by the CAC. At this stage, the application of isotherm models proves that the Langmuir model is the most appropriate to describe the adsorption of dyes. The removal of CV is influenced by a certain concentration of CAC, and the adsorption process efficiency slightly decreases with an increase in the mass of CAC. This study demonstrated that CAC has a significant effect on the adsorption of cationic dyes and can effectively treat contamination by these dyes.

Keywords : Adsorption, Crystal Violet, Distilled Water, Carob Activated Carbon

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Sommaire

Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Introduction Générale.....	1
Références bibliographiques	4
Partie I : Bibliographie	5
Chapitre I : Généralités sur le procédé d'adsorption	6
I.1 Introduction	7
I.2 Procédé d'adsorption	7
I.3 Différents types d'adsorption	8
I.3.1 Adsorption physique ou (physisorption)	8
I.3.2 Adsorption chimique ou (chimisorption)	9
I.4 Facteurs influençant l'adsorption	10
I.5 Etape d'adsorption.....	11
I.6 Les isothermes d'adsorption.....	12
I.7 Classification des isothermes d'adsorption	13
I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non –linéaires)	14
I.9 Modèles théoriques de la loi d'adsorption.....	14
I.9.1 Modèle de Langmuir	15
I.9.2 Modèle de Freundlich	15
I.10 Généralité sur les adsorbants	16

I.11	Charbon actif	16
I.11.1	Texture du charbon actif.....	16
I.11.2	Différents types du charbon actif.....	17
I.11.2.1	Charbon actif en poudre (CAP)	17
I.11.2.2	Charbon actif en grains (CAG).....	18
I.12	Conclusion	18
Références bibliographiques		19
Chapitre II : Généralités sur les colorants		22
II.1	Introduction	23
II.2	Définition d'un colorant	23
II.3	Différents types des colorants.....	24
II.4	Domaine d'utilisations des Colorants.....	27
II.5	Toxicité des colorants	28
II.6	Généralité sur Cristal Violet (CV).....	28
II.7	Travaux sur élimination d'un colorant par différents procédés de traitement.....	29
II.8	Travaux réalisés sur l'élimination du cristal violet par adsorption	32
II.9	Conclusion	35
Références bibliographiques		36
Partie II : Expérimentales		39
Chapitre I : Méthodologies Expérimentales		40
I.1	Introduction	41
I.2	Description sur le colorant étudié (adsorbat), leur préparation.....	41
I.2.1	Colorant étudié (adsorbat).....	41
I.2.2	Préparation des solutions	41
I.3	Essais d'adsorption	44
I.3.1	Adsorbant testé.....	44
I.3.2	Description des essais d'adsorption.....	44

I.3.3	La cinétique d'adsorption	45
I.3.4	Les paramètre influençant sur l'adsorption	46
I.3.4.1	Effets de la variation du pH	46
I.3.4.2	Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale.....	46
I.4	Calcul du rendement d'adsorption et de la quantité du soluté adsorbé.....	46
I.5	Matériels caractérisés l'eau distillée	47
I.6	Conclusion.....	47
	Références bibliographiques	48
	Chapitre II : Possibilité d'élimination du Cristal Violet par adsorption sur charbon actif à base agricole.....	50
II.1	Introduction.....	51
II.2	Cinétique d'adsorption	51
II.3	Modélisation des cinétique d'adsorption	53
II.4	Effet du pH sur l'élimination du Cristal Violet	57
II.5	Effet de la variation de la teneur initiale de Cristal Violet sur l'adsorption	58
II.6	Détermination des isothermes d'adsorption.....	59
II.7	Effet de la variation de la masse du charbon	61
II.8	Conclusion	63
	Références Bibliographiques.....	64
	Conclusion Générale	66

Liste des figures

Figure 1: schéma représentée le procédé d'adsorption	8
Figure 2 : Schéma de l'adsorption physique d'un polluant par charbon actif cité par (Crini et Morin, 2002).....	9
Figure 3 : Processus de transport d'un soluté pendant l'adsorption par un matériau poreux Modifié par (Tran et al., 2017), qui ont adapté avec la permission de American Chemical Society (cité par Youcef, 2022).	11
Figure 4 : Classification des isothermes d'adsorption (Giles et al., 1960).....	13
Figure 5 : Le charbon actif en poudre et en grains.....	18
Figure 6 : Structure du Cristal Violet.....	42
Figure 7 : La gamme d'étalonnage préparée du Cristal Violet	43
Figure 8 : Photos du Spectrophotomètre UV/Visible	43
Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet	43
Figure 10 : Cinétique d'adsorption du CV sur le CAC et la Pompe de filtration sous vide. ...	45
Figure 11: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g	52
Figure 12 : Modèles Pseudo-premier ordre et second ordre de la cinétique d'adsorption.....	55
Figure13: Modèles de la diffusion intraparticulaire de la cinétique d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g.....	56
Figure 14 : Effet de la variation du pH sur d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g.....	57
Figure 15: Effet de la variation de la teneur initiale du CV sur l'élimination du CV par adsorption sur CAC ; [CAC] =0,50 g/L ; Temps de contact=60min	60
Figure 16: Ajustement de l'isotherme des modèles de Langmuir et de Freundlich non lineaire des points expérimentaux avec la variation de la teneur initiale en CV.....	62
Figure 17 : Effet de la variation de la dose du CAC sur l'élimination du Cristal Violet ; [CV] =30 mg/l ; Temps de contact = 60 min.....	62

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	10
Tableau 2 : Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (Cardot, 2010).....	11
Tableau 3 : Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption.....	14
Tableau 4 : Les Modèles d'isothermes d'adsorption	15
Tableau 5 : Classification des différents types de pores du charbon actif selon l'IUPAC (1987) et Dubinin (1978)	17
Tableau 6 : Grandes familles de colorants et leurs structures.....	25
Tableau 7 : Comparaison de l'adsorption (CV) capacité à divers adsorbants.....	33
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimique du (CV).....	42
Tableau 9 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g.....	56
Tableau 10 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du Cristal Violet	60

Liste des abréviations

LARHYSS : Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface

CV : Cristal Violet

CAP : Charbon Actif en Poudre

CAG : Charbon Actif en Grains

CAC : Charbon actif Caroube

pH : Potentiel d'Hydrogène

BET : Méthode Brunauer-Emmett-Teller

pHPZC : pH du Point de Charge Nulle

R% : Rendement d'Élimination du Polluant en %

χ^2 : Chi Carré obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux

RSS : Residual Sum of Squares (Somme Résiduelle des Carrés), obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux

R² : Coefficient de Détermination, obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux

Origine2018 : Logiciel utilisé pour le traçage des courbes et pour l'adéquation des modèles empiriques aux points expérimentaux

qe : Quantité de l'Élément Adsorbé à l'Équilibre par mg de l'Adsorbant

qt : Quantité de l'Élément Adsorbé au Temps t par mg de l'Adsorbant

Q0max : Capacité Maximale d'Adsorption de Langmuir (mg/g)

qe,cal : Quantité de l'Adsorption de l'Ion Métallique par Gramme de l'Adsorbant, obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origine2018

qe,exp : Quantité de l'Ion Métallique Adsorbée à l'Équilibre par Gramme de l'Adsorbant, obtenue expérimentalement

PFO : Pseudo-First Order (Modèle du Pseudo-Premier Ordre)

PSO : Pseudo-Second Order (Modèle du Pseudo-Second Ordre)

UV : Ultraviolet

Introduction Générale

La pollution de l'eau se réfère à toute altération préjudiciable des caractéristiques physiques, chimiques, ou biologiques de l'eau, ou à toute libération de substances liquides, gazeuses, ou solides dans l'eau, entraînant une nuisance ou rendant cette ressource inadaptée à une utilisation sécuritaire. Principalement imputable aux activités anthropiques ainsi qu'à des phénomènes naturels, cette forme de pollution trouve son origine principalement dans les industries, dont l'industrie textile constitue l'un des principaux contributeurs. Les processus de teinture des tissus, par exemple, engendrent des effluents liquides particulièrement préjudiciables en raison des volumes substantiels d'eau nécessaires à ces procédés. Parmi ces effluents, les eaux colorées se distinguent particulièrement, leur teinte étant hautement visible et engendrant une série de problèmes de pollution potentiels (Soni et al., 2020).

Selon un rapport de la Banque Mondiale sur la qualité de l'eau, l'industrie textile est identifiée comme un contributeur significatif, responsable de 20 % de la pollution des réserves d'eau douce. Cette industrie est caractérisée par l'utilisation de substances peu biodégradables telles que les détergents et les colorants (Haddad et al., 2018).

De nombreuses recherches ont mis en évidence les effets toxiques des colorants, susceptibles d'entraîner des dommages environnementaux significatifs tels que la perturbation des écosystèmes aquatiques et la dégradation des ressources hydriques. Les colorants sont reconnus comme des agents potentiellement néfastes pour la santé humaine et la biodiversité. Leur impact peut se manifester par des symptômes variés tels que des troubles gastro-intestinaux, des réactions cutanées telles que l'irritation ou la dermatite, ainsi que des manifestations allergiques. En outre, des études ont suggéré que certains colorants pourraient présenter des risques cancérigènes et mutagènes pour les êtres humains, (Vasuki et Karthika, 2017 ; Karthika et Vasuki, 2018).

Diverses méthodes de traitement conventionnelles sont disponibles pour éliminer les colorants, telles que l'oxydation biologique et chimique, la coagulation et l'adsorption. Cependant, leur utilisation individuelle ne garantit pas une efficacité optimale. Parmi ces méthodes, l'adsorption est largement reconnue comme étant la plus efficace, en raison de son faible coût initial, de sa conception simple, de sa facilité d'implémentation, de sa résistance aux substances toxiques, et de sa capacité à éliminer efficacement les polluants, même à partir de solutions diluées (Wang et al., 2018).

Actuellement, le charbon actif représente l'adsorbant privilégié dans le domaine du traitement des eaux. Il est couramment employé pour l'épuration des eaux usées, notamment pour éliminer les contaminants complexes tels que les colorants et les métaux lourds (Prasannamedha et al., 2021).

Par conséquent, cette étude vise à évaluer l'efficacité du charbon actif en poudre (commercial) dans l'élimination du colorant triphénylméthyle, également connu sous le nom de Cristal Violet (CV). Différents paramètres opérationnels seront pris en considération, notamment l'effet du temps d'agitation, du pH, de la quantité d'adsorbant utilisée, et de la concentration initiale du colorant. De plus, l'étude comprendra une analyse de la cinétique de l'adsorption, en examinant l'effet du temps de contact et des variations de la quantité d'adsorbant, en utilisant différents modèles d'adsorption.

Ce manuscrit est constitué de deux parties,

- La première partie est théorique, elle est structurée en deux chapitres qui représentent la synthèse bibliographique :
 - Le premier chapitre correspond à une présentation de généralités sur le procédé d'adsorption pour mieux définir l'importance et la capacité de ce processus, ainsi que le charbon actif à base agricole.
 - Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement.
- La deuxième partie concernant les méthodologies et expérimentales, elle est constituée de deux chapitres :
 - Le premier chapitre donne un concept global sur l'adsorbat à traiter (colorant) ainsi que leurs propriétés physicochimiques, et aussi sur l'adsorbant utilisé au cours de nos essais expérimentales. En outre, nous allons exposer les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons suivies au cours des expériences ainsi que le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies incluent le mode de préparation des solutions, la procédure de mise en contact de l'adsorbant avec la solution contenant le colorant et les techniques de mesure et d'analyse.

Introduction Générale

- Le deuxième chapitre, est destiné à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de l'utilisation du charbon actif CAC dans le but d'éliminer ce colorant triphénylméthane de solution aqueuse. Incluant l'étude de l'effet de certains paramètres : le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le pH de la solution et l'effet de la variation de la concentration d'adsorbants. Ce chapitre est clôturé également par l'application des modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption. Ces différents modèles ont été appliqués par la méthode non linéaire.

Enfin, nous présenterons cette étude par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- **Haddad, M., Abid, S., Hamdi, M., Bouallagui, H. (2018).** "Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process." *Journal of Environmental Management*, 223, 936–946.
- **Karthika, M., Vasuki, M. (2018).** "Adsorptive Removal of Synthetic Dye Effluent Using Sago Waste as LowCost Adsorbent." *Int J Waste Resour*, 8(3), 1000344.
- **Prasannamedha, G., Kumar, P. S., Mehala, R., Sharumitha, T. J., Surendhar, D. (2021).** "Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse." *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124825.
- **Soni, S., Bajpai, P. K., Mittal, J., Arora, C. (2020).** "Utilisation of cobalt doped Iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water." *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113642.
- **Wang, X., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C., Wu, J. (2018).** "Carbon composite lignin- based adsorbents for the adsorption of dyes." *Chemosphere*, 206, 587-596.

Partie I : Bibliographie

Chapitre I : Généralités sur le procédé d'adsorption

I.1 Introduction

Ces dernières années, de nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants ont vu le jour. Parmi elles, le procédé d'adsorption se distingue comme des procédés les plus favorables. Le terme "adsorption" a été introduit pour la première fois au début du 20e siècle, en 1881, par le physicien allemand Heinrich Kayser (**Kayser, 1881 ; Deliere, 2015**).

L'adsorption est considérée comme l'une des technologies de séparation les plus importantes, car elle repose sur le principe de la séparation et de la purification des gaz et des liquides. Ce phénomène de surface se produit lorsque des molécules se fixent à la surface d'un matériau adsorbant poreux. Le procédé d'adsorption trouve des applications variées, allant des industries pétrolières et pétrochimiques aux domaines environnementaux tels que le traitement des eaux et les applications pharmaceutiques. L'objectif de ce chapitre est de donner une description générale sur le procédé d'adsorption.

I.2 Procédé d'adsorption

L'adsorption est largement utilisée dans le traitement de l'eau, est un phénomène physico-chimique. Elle se manifeste par la capacité d'un matériau spécifique (l'adsorbant) à retenir des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques, etc.) à sa surface (l'adsorbat), de manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, des substances provenant de la phase aqueuse ou gazeuse migrent vers la surface solide (**Degrément, 2005**). Cette technique repose sur les propriétés d'interface et d'adsorbat (**Weber et al., 1991**).

L'adsorption est généralement un phénomène exothermique, libérant de la chaleur et pouvant entraîner un échauffement des solides (**Kismir et al., 2011**).

Le phénomène inverse, où les molécules adsorbées se détachent de la surface (souvent sous l'effet d'une augmentation de température ou d'une diminution de pression), est appelé désorption.

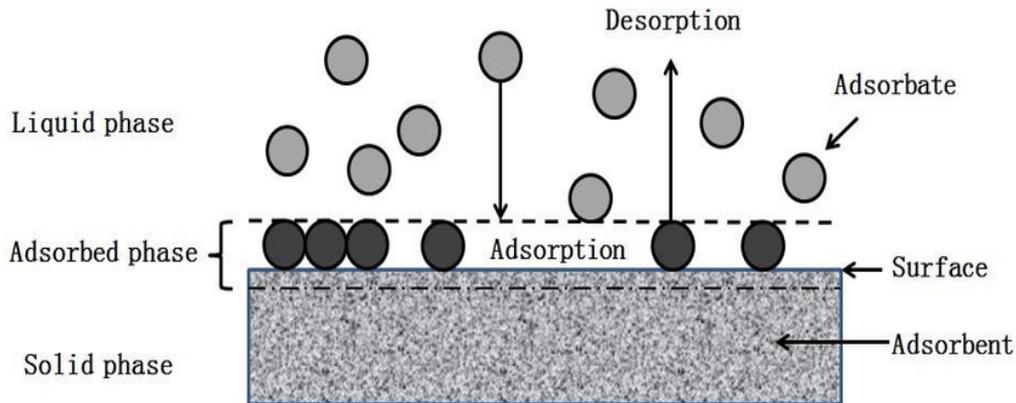


Figure 1: Schéma représentée le procédé d'adsorption

I.3 Différents types d'adsorption

En effet, il existe deux types d'adsorption qui diffèrent considérablement par les énergies impliquées et leur nature : l'adsorption physique ou adsorption de van der Waals et l'adsorption chimique ou adsorption activée (Hemati, 2009). Ces deux formes d'adsorption sont déterminées par les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbate, ainsi que par les forces qui maintiennent les adsorbats à la surface solide.

I.3.1 Adsorption physique ou (physisorption)

Adsorption physique, résulte des forces d'interactions électrostatiques, telles que les forces de van der Waals. Elle se produit lorsque des gaz adsorbants entrent en contact avec la surface d'un solide (pour les monocouches ou les couches macromoléculaires). Ces interactions faibles, similaires aux liaisons hydrogène, sont responsables de la physisorption (Thommes, 2014). Ce processus se caractérise par sa rapidité et sa réversibilité.

La physisorption se manifeste dans les systèmes gaz-solide ou gaz-liquide, sous des conditions appropriées de température et de pression (Moulay, 2004). La figure 2 présente un aperçu de l'adsorption physique des contaminants par le charbon actif.

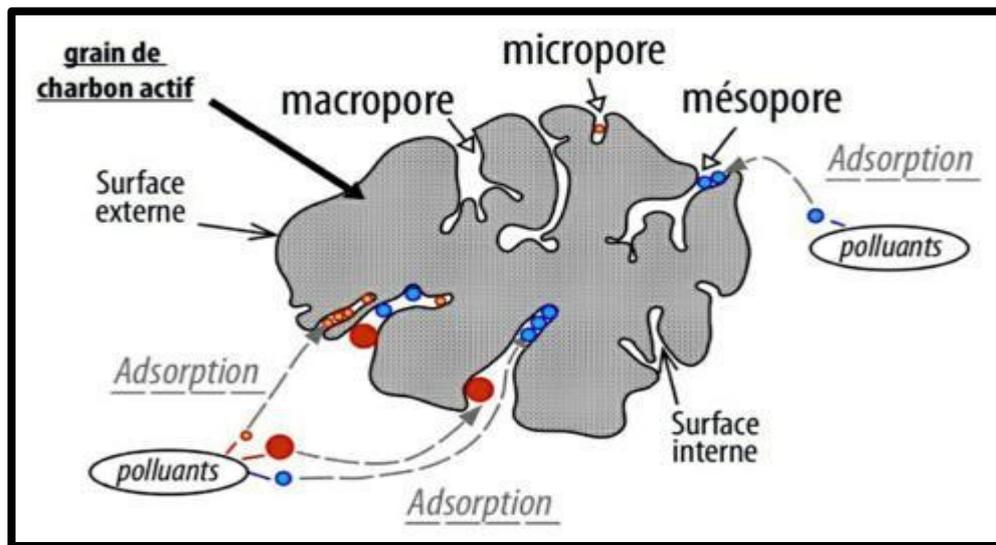


Figure 2 : Schéma de l'adsorption physique d'un polluant par charbon actif cité par (Crini et Morin, 2002).

I.3.2 Adsorption chimique ou (chimisorption)

Adsorption chimique, est un phénomène irréversible. Elle nécessite une modification de la molécule d'adsorption, contrairement à la physisorption, les molécules adsorbées ne peuvent pas s'accumuler en plusieurs monocouches, car la présence de liaisons de valence entre les adsorbats et les adsorbants empêche la formation de multicouches (Creangă, 2007).

Au cours de la chimisorption, une ou plusieurs liaisons critiques (covalentes, ioniques ou métalliques) se forment entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce processus entraîne une énergie élevée, supérieure à celle des forces de van der Waals, et de petites distances entre les deux (Koller, 2005). Le tableau 1 présente les différences qui existent entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Yahiaoui, 2012)

Tableau 1 : Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

(Yahiaoui, 2012).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température de processus	Relativement basse	Plus élevé
Energie d'adsorption	5à 10 kcal /mol	20à100 Kcal /mol
Nature Liaison	Physique : (Vander Waals)	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Etat de surface	Monocouche ou multicouches	Monocouche

I.4 Facteurs influençant l'adsorption

En effet, l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat dépend de plusieurs facteurs essentiels. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer (Sedira, 2013).

- Influence de la température.
- Influence du pH
- La structure de l'adsorbant
- Influence de l'adsorbat

I.5 Etape d'adsorption

Le processus d'adsorption comprend quatre étapes au cours desquelles la transition de la phase liquide contenant l'adsorbat à la phase solide se produit. Tandis que, la soluté est retenu sur la surface de l'adsorbant (Weber et Smith, 1987 ; Cardot, 2002 ; Cardot, 2010).

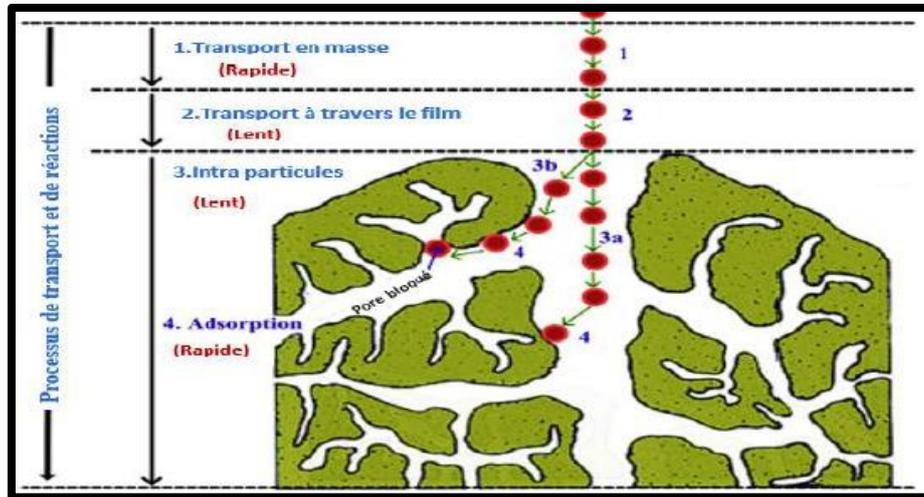


Figure 3 : Processus de transport d'un soluté pendant l'adsorption par un matériau poreux. Modifié par (Tran et al., 2017), qui ont adapté avec la permission de American Chemical Society (cité par Youcef, 2022).

Tableau 2 : Les étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (Cardot, 2010)

Etape 1	Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne	Très rapide
Etape 2	Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)	Rapide
Etape 3	Diffusion d'adsorbat à l'intérieur d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (transfert des particules dans la structure de la surface extérieure d'adsorbant vers les sites actifs).	Lente
Etape 4	Adsorption dans les micropores: Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.	Très rapide

I.6 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre fournissent des informations précieuses pour comprendre les mécanismes d'adsorption. Parmi les isothermes les plus couramment utilisées pour les systèmes solide/liquide, on trouve les isothermes de Langmuir et de Freundlich (Sun et Meunier, 2003).

Équation de Langmuir : Cette équation permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption correspondant à une couverture monocouche complète de la surface de l'adsorbant. Elle repose sur l'idée que les sites d'adsorption sont indépendants et que l'adsorption se fait de manière spécifique.

Modèle de Freundlich : Ce modèle est choisi pour estimer la force d'adsorption du sorbat sur la surface de l'adsorbant. Contrairement à l'équation de Langmuir, le modèle de Freundlich ne suppose pas une couverture monocouche et permet de prendre en compte des interactions multiples.

Ainsi, pour mieux comprendre les propriétés de l'équilibre adsorbant-adsorbant et concevoir efficacement les processus d'adsorption, il est essentiel de déterminer la capacité de l'adsorbant à adsorber les différents composants du mélange. La capacité d'adsorption est exprimée par la relation (Masel, 1996) :

$$Q = \frac{(C_0 - C_T)}{m} \cdot V \quad (1)$$

Sachant que :

- Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- C₀ : Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant t = 0.
- C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V : Volume de la solution (L).
- m : Masse du support (g).

I.7 Classification des isothermes d'adsorption

Il est bien connu que les isothermes d'adsorption représentent la relation existante entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration de soluté restant en solution après le phénomène d'adsorption. Ceci est représenté par des courbes obtenues à partir des essais effectués à température constante.

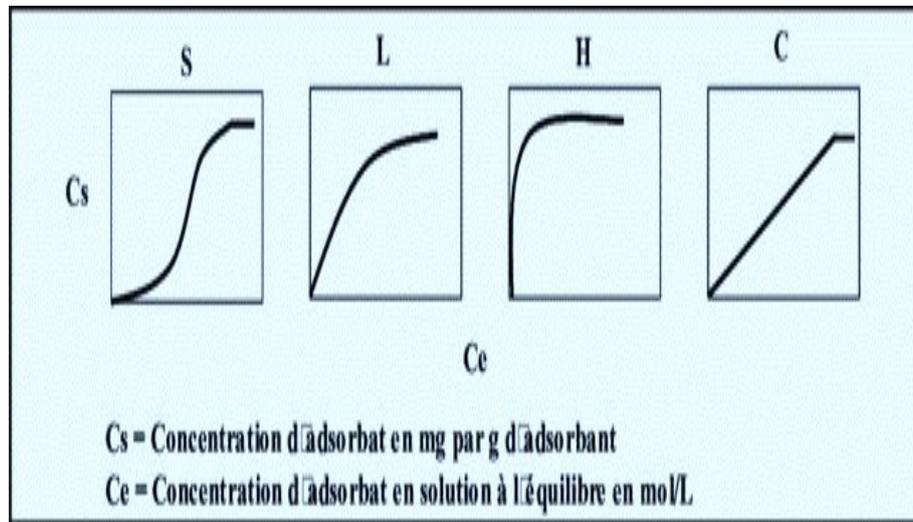


Figure 4 : Classification des isothermes d'adsorption (Giles et al., 1960).

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui dépendent de la nature de l'adsorbant (solide) et de l'adsorbé (soluté). Voici les principales classes d'isothermes d'adsorption :

1- Classe S (Sigmoïdale)

Ces courbes se manifestent lorsque les molécules du soluté (adsorbé) sont liées au solide (adsorbant) par un seul groupe. L'isotherme de cette classe est caractérisé par l'adsorption de la première couche de soluté, suivie d'une superposition de plusieurs couches supplémentaires.

2- Classe L (Langmuir)

Les isothermes de cette classe ont une forme concave vers le bas, correspondant à de faibles concentrations de solutés en solution. Ce phénomène se produit lorsque la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible ou lorsque ces molécules sont orientées à plat plutôt que verticalement.

3- Classe H (Haute affinité)

Les isothermes de cette classe sont presque identiques à ceux de la classe L. Ils se produisent lorsque l'interaction entre les molécules du soluté est très forte. Cette classe se caractérise par la chimisorption des solutés.

4- Classe C (partition constante)

Les courbes de cette classe sont des lignes droites passant par zéro. Cela signifie que le nombre de sites vacants reste constant pendant l'adsorption. Si ce n'est pas le cas, la répartition entre la solution et le substrat reste constante jusqu'à atteindre un plateau.

I.8 Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non –linéaires)

Concernant la modélisation de la cinétique d'adsorption, elle décrit le taux d'absorption des solutés en fonction du temps de contact d'adsorption. Différents modèles ont été utilisés pour étudier ce mécanisme, notamment les modèles de pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898), de pseudo-second ordre (Ho et McKay, 1999), et de diffusion intra-particulaire (Weber et al., 1963).

Ces modèles sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption.

Modèles	Equations	Paramètres
Pseudo premier ordre	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	K_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
Pseudo second ordre	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	k_2 : constante cinétique du pseudo seconde-ordre (g/mg.min) t : Temps de contact (min)
Diffusion intra-particulaire	$Q_t = k_p t^{1/2} + C_i$	k_p : La constante de vitesse intra-particulaire en ($\text{mg/g min}^{1/2}$). Q_t : La quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

I.9 Modèles théoriques de la loi d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes qui dépendent de la nature de l'adsorbant (solide) et de l'adsorbat (soluté). Différents modèles mathématiques ont été développés pour mieux

représenter ces isothermes expérimentales dans l'intervalle de concentration. Parmi les modèles théoriques les plus couramment utilisés, citons ceux de **Langmuir (1918)** et de **Freundlich (1926)**.

Les principaux modèles d'isothermes d'adsorption :

I.9.1 Modèle de Langmuir : Cette équation décrit l'adsorption de molécules gazeuses sur une surface solide en fonction de la pression du gaz. Elle repose sur l'idée que les sites d'adsorption sont indépendants et que l'adsorption se fait de manière spécifique.

I.9.2 Modèle de Freundlich : Ce modèle est utilisé pour estimer la force d'adsorption du sorbat sur la surface de l'adsorbant. Contrairement à l'équation de Langmuir, le modèle de Freundlich ne suppose pas une couverture monocouche et permet de prendre en compte des interactions multiples.

Ces modèles sont essentiels pour comprendre les mécanismes d'adsorption et optimiser les processus dans divers domaines scientifiques et industriels.

Tableau 4 : Les Modèles d'isothermes d'adsorption

Modèle	Equation	Paramètres
Langmuir	$RL=1/(1+C_0.K_L)$ $Q_e = (Q_{max} . K_L . C_e)/(1 + K_L . C_e)$	K _L : constante d'équilibre d'adsorption (Langmuir) C _e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l) Q _m : la capacité maximum d'adsorption (mg/g)
Freundlich	$Q_e = K_f . C_e^{1/n}$	Q _e : quantité d'impureté adsorbée à l'équilibre (mg/g) C _e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l) K, n: constantes de Freundlich caractéristiques du polluant

I.10 Généralité sur les adsorbants

L'adsorbant est un solide microporeux qui présente une surface spécifique importante par unité de masse. Cette surface spécifique peut varier de 100 m²/g à plus de 1000 m²/g. Les propriétés extérieures de l'adsorbant, telles que sa surface spécifique et sa porosité, sont essentielles.

- ✓ **Surface spécifique** : Une grande surface spécifique est préférable, car elle permet d'avoir une capacité d'adsorption élevée. Plus la surface est grande, plus l'adsorbant peut retenir de molécules.

- ✓ **Taille des micropores** : La taille des micropores dans l'adsorbant détermine l'accessibilité des molécules adsorbées à la surface interne. En caractérisant la distribution de la taille des pores, il devient possible de choisir un adsorbant spécifique pour une séparation particulière.

Ces propriétés sont fondamentales pour comprendre et optimiser les processus d'adsorption dans divers domaines scientifiques et industriels.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices, les alumines activées.

I.11 Charbon actif

Le charbon actif est un matériau principalement constitué de matière carbonée, de couleur noire et poreux (Lu, 2005). Sa porosité, sa chimie de surface et sa structure jouent un rôle essentiel dans son utilisation pour les procédés d'adsorption (Atheba et al., 2014). Le charbon actif peut être obtenu à partir de diverses matières premières ou composés organiques, tels que : anthracite (Castello et al., 2001), bois (Barkauskas et al., 2004), lignine (Hayashi et al., 2000), mélasse (Legrouri et al., 2005), coques de noix de coco (Jaguaribe et al., 2005), coques d'amandes (Iniesta et al., 2001), grignons (Barçaoui et al., 2001), graines de dattes (Girgis et al., 2002), graines d'olive (El-Sheikh et al., 2004), (Youcef, 2022)

Ces différentes sources permettent d'obtenir des charbons actifs adaptés à diverses applications scientifiques et industrielles.

I.11.1 Texture du charbon actif

Les propriétés qui caractérisent la texture du charbon actif comprennent sa surface spécifique et sa structure poreuse. Ils sont indispensables pour déterminer les capacités et la cinétique

d'adsorption. Selon la classification proposée par **Dubin (1978)** et l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (**IUPAC, 1987**), Les pores sont généralement classés suivant leurs tailles en trois catégories comme l'indique (le tableau 5)

Tableau 5 : Classification des différents types de pores du charbon actif selon l'**IUPAC (1987)** et **Dubin (1978)**

Type de pores	Diamètre (mm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /g)
macropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8	0,5 à 2
mésopores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1	25 à 75
micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6	475 à 1425

I.11.2 Différents types du charbon actif

Le charbon actif (CA) se présente sous deux formes principales : le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif granulaire (CAG). Cette classification est basée sur la taille et la forme des particules de carbone (**Degrément, 2005**).

Le choix entre ces deux produits dépend de plusieurs critères, tels que la nature du problème, les caractéristiques de la charge à traiter, les objectifs de traitement (à court, moyen ou long terme) et le débit de production (**Bechki, 2018**). Ces considérations sont essentielles pour concevoir efficacement les systèmes d'adsorption dans divers domaines scientifiques et industriels.

I.11.2.1 Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de particules dont la taille varie entre 10 et 50 µm. Il est fréquemment utilisé dans le traitement et la purification de l'eau. Dans les stations de traitement des eaux potables, il est introduit dans l'eau sous forme de suspension épaisse, généralement associée à un flocculant. Par la suite, il est extrait de l'eau en même temps que la boue.

Cette utilisation du charbon actif en poudre permet d'éliminer divers contaminants et impuretés présents dans l'eau, contribuant ainsi à améliorer sa qualité et sa potabilité.

I.11.2.2 Charbon actif en grains (CAG)

les charbons actifs granulaires (CAG) présentent une forme irrégulière et leur taille varie généralement entre 0,2 et 3 mm. Ils sont principalement utilisés sous la forme d'un lit filtrant à travers lequel l'eau à traiter passe. Ce processus permet d'éliminer les contaminants microbiens et les matières organiques présents dans l'eau.

Lorsque l'eau débarrassée des contaminants entre en contact avec les fractions de charbon actif de moins en moins saturées, elle devient de plus en plus active. La surface spécifique des CAG est estimée entre 600 et 2500 m²/g (Degrément, 2005). Ces propriétés font des CAG un choix essentiel pour diverses applications de purification de l'eau.



Figure 5 : Le charbon actif en poudre et en grains

I.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé le phénomène d'adsorption, une technique éprouvée. Nous avons examiné divers outils pour modéliser avec précision les cinétiques et les isothermes d'équilibre. L'influence des paramètres opératoires a également été prise en compte dans la réflexion sur l'utilisation de la technique d'adsorption. Pour l'élimination des colorants dans les solutions aqueuses, le charbon actif s'est avéré être un matériau très efficace, faisant l'objet de nombreuses recherches récentes. À l'avenir, nous pouvons nous attendre au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et plus abordables.

Références bibliographiques

- **Barçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J. Moreno-Castilla, C. (2001).** "Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes." *carbon* 39 : 425-432.
 - **Barkauskas, J., Tautkus, S., Kareiva, A. (2004).** "Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood." *Analytical and applied pyrolysis* 71 : 201-212.
 - **Cardot, C. (2002).** Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses.
 - **Cardot, C. (2010).** "Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau pour l'ingénieur, Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus". 2^{ème} Ed. Ellipses.
 - **Castello, D. L., Rodenas, M. A. L., Amoros, D. C., Solono, A. L. (2001).** "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH." *carbon* 39 : 741-749.
 - **Cooney, A. (1999).** Reflection demystified: answering some common questions. *British Journal of Nursing*, 8(22), 1530–1534.
 - **Creanga, C. M. (2007).** "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique." thèse de doctorat, Toulouse.
 - **Crini, G., Morin, N., Rouland, J. C., Janus, L., Morcellet, M., Bertini, S. (2002).** "Adsorption de béta-naphtol sur des gels de cyclodextrine carboxyméthylcellulose réticulés." *European Polymer Journal* 38 : 1095-1103.
 - **Degrément, S. A. (2005).** Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. *Degrémont-Suez. Rueil- Malmaison*, 1718p.
 - **Deliere, L. (2015).** " Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent." thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I.
 - **Desjardins R. (1997).** Le traitement des eaux, 2^{ème} édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
 - **Dubin, M., et NS, P. (1978).** Structure poreuse des charbons adsorbants et adsorbabilité des gaz et vapeurs. I. Adsorption d'équilibre du krypton et du xenon par des charbons actifs ayant une structure microporeuse différente.
 - **El-sheikh, A. H. Newman, A. P, Al-Daffae. H. K, Phull. S, Cresswell. (2004).** "Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques." *analytical and applied pyrolysis* 71 : 151-164.
-

- **Giles, C. H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith. (1960).** "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." *Chemical Society* 56: 3973-3993.
 - **Girgis, B. S, El-Hendawy, A. A. (2002).** "Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." *Microporous and Mesoporous Materials* 52.
 - **Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A. P. (2000).** "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation." *carbon* 38: 1873-1878.
 - **Ho, Y. S., Mckay, G. (1999).** "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34: 451-465.
 - **Iniesta, E., Sanchez, F., Garcia, A. N., Marcilla, A. (2001).** "Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells." *Analytical and applied pyrolysis* 58 : 967-981.
 - **IUPAC. (1987).** "International Union of Pure and Applied Chemistry." 603.
 - **Jaguaribe, E. F., Medeiros, L. L., Barreto, M. C. S., Araujo, L. P. (2005).** "The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine." *Chemical engineering* 22: 41-47.
 - **Kayser, H. (1881).** "Wiedl Ann." 14: 451.
 - **Kismir, Y., Aroguz, A. Z. (2011).** "Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud." *chemical engineering* 172 : 199-206.
 - **Knani, S. (2007).** Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique. *Thèse de Doctorat*.
 - **Koller, E. (2005).** "Aide-mémoire Génie chimique." 2^{ème} Ed. DUNOD.
 - **Lagergren, S. (1898).** "about the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kongl.
 - **Legrouri, K., Khouya, E., Ezzine, M., Hannache, H., Denoyel, R., Pallier, R., Naslain, R. (2005).** "Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid." *Hazardous Materials* 118 : 259-263.
 - **Lu, J. (2005).** "A comparative study on activated carbon, synthèse technique."
 - **Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. (2006).** *Activated Carbon*. 1ère Ed. Elsevier Science & Technology Books. 536p.
 - **Meriem, D.** Élimination de l'ammonium sur un charbon préparé par les noyaux de dattes sur solutions synthétiques(2022).
-

- **Setti, B. H.** Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l'élimination de deux colorants azoïques (Doctoral dissertation, mohamed khider university biskra).
- **Sun, L. M., Meunier, F. (2003).** Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de L'ingénieur, 2, 1-20
- **Thommes, M., Cychosz, K. A. (2014).** "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges." Adsorption 20 : 233-250.
- **Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.-P. (2017).** Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. Water Research . 120 :88–116.
- **Weber, W. J., Morris, J. C. (1963).** "Kinetics of adsorption on carbon, from solution." the Sanitary Engineering Division 89 : 31-60.
- **Weber, W. J., Smith, E. H. (1987)** "Sorption and design models for adsorption processes." Environmental Science & Technology 21 : 1040-1050.

Chapitre II : Généralités sur les colorants

II.1 Introduction

La pollution de l'eau est principalement due au rejet de divers produits chimiques toxiques, les métaux, les produits organiques et les produits pharmaceutiques et notamment les colorants. Les industries du textile, du cuir, du papier, du plastique, des cosmétiques, des aliments et des minéraux rejettent d'importantes quantités d'effluents colorés, ce qui constitue un problème environnemental majeur (Chatterjee et al., 2011).

L'évacuation des eaux usées contenant des colorants industriels dans les rivières et les lacs sans traitement approprié entraîne de nombreux problèmes. Certains colorants sont mutagènes, cancérigènes ou tératogènes, en plus de colorer la masse d'eau. Cette coloration affecte également les algues et le phytoplancton des lacs et des rivières. De plus, une mauvaise évacuation des eaux usées perturbe la solubilité des gaz, causant des dommages aux organismes aquatiques et perturbant leurs habitats et refuges (Nascimento et al., 2015 ; Munagapati et al., 2018).

Dans ce contexte, l'objectif de ce chapitre est de réaliser une étude bibliographique sur les grandes familles chimiques de colorants, qui représentent une part importante du marché des colorants industriels, et d'examiner leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement.

II.2 Définition d'un colorant

Un colorant est une espèce chimique, qu'elle soit solide ou liquide, qui se dissout dans le milieu où elle est introduite, formant ainsi un mélange homogène et modifiant sa couleur. En d'autres termes, un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter.

En chimie, on qualifie le colorant comme étant une substance capable d'absorber certaines longueurs d'onde. Ces colorants sont fixés dans d'autres matériaux et confèrent une couleur stable en réponse à des facteurs physiques ou chimiques tels que la lumière et les agents oxydants (Christie, 2001). Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (Witt, 1876). D'autres groupes d'atomes du chromogène,

appelés groupes auxochromes, peuvent intensifier ou modifier la couleur du chromophore (Defosse, 1991).

Les chromophores sont souvent des groupes aromatiques ou pseudo-aromatiques. Ils partagent la présence, au sein de la molécule, d'une suite de doubles liaisons conjuguées (liaisons π) comportant des doublets non liants (électrons π délocalisés) ou des complexes de métaux de transition. La coloration résulte des transitions possibles entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon et al., 1999).

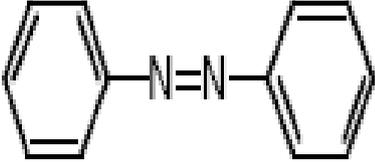
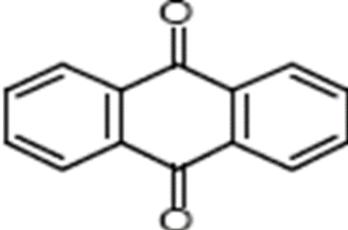
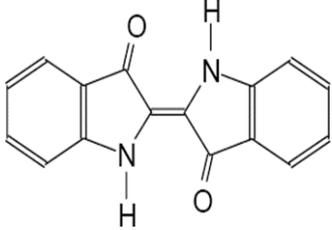
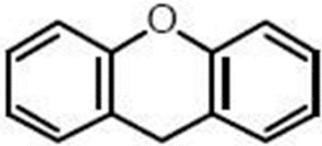
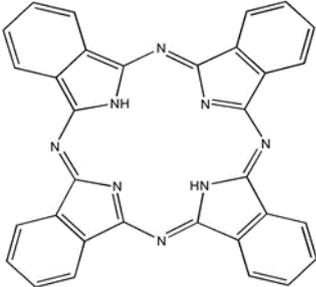
De même, les auxochromes sont des groupements ionisables tels que NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils assurent la solubilité dans l'eau et créent une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. De plus, ils ont la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. Ainsi, ils peuvent modifier la longueur d'onde (et donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou en modifier l'intensité d'absorption. Les auxochromes permettent également de fixer efficacement le colorant souhaité sur le support et peuvent améliorer la solubilité du colorant, notamment en milieu aqueux (Guivarch et Oturan, 2004).

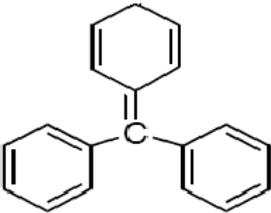
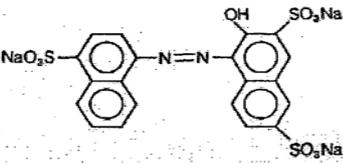
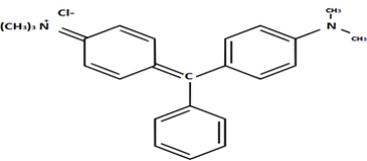
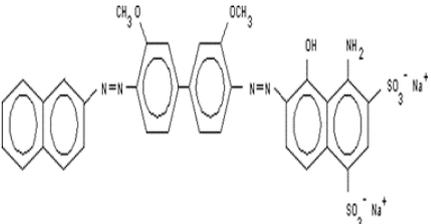
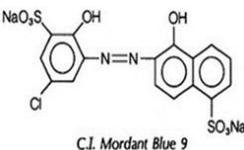
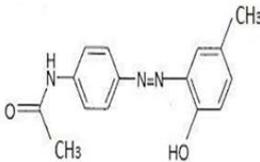
II.3 Différents types des colorants

Les différents types de colorants sont basés sur leur composition chimique ou leur méthode d'application sur divers substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir et les plastiques. Dans cette catégorie, les auxochromes définissent une classe de colorants, également appelée classe tinctoriale.

Les grandes familles de colorants distinguées selon leur structure chimique (Tableau 6).

Tableau 6 : Grandes familles de colorants et leurs structures

Familles des colorants	Structure chimique	Références
Classification chimiques		
Colorants azoïques		(Bigelow et Robinson, 1955 ; Shu et Chang, 2005)
Colorants anthraquinoniques		Ben Mansour et al., 2011
Les colorants indigoïdes		(Chen, 2004 ; Arnaud, 2015)
Les colorants xanthènes		(Weber, 1980 ; Ben Mansour et al., 2011)
Les phtalocyanines		(cité par Verma et al., 2021)

Les colorants triphénylméthanes		(Cité par Bentahar, 2017)
Classification tinctoriale		
Les colorants acides ou anioniques		(Slejko, 1985) Cité par Ben Mansour, 2011
Les colorants basiques ou cationiques		(Acemioglu, 2004). Cité par Ben Mansour, 2011
Les colorants directs		(Lemonnier et Vigui�r, 2002).
Les colorants � mordants	 <p style="text-align: center;">C.I. Mordant Blue 9</p>	(Kay, 1999). Cité par Ben Mansour, 2011
Azoiques insolubles		(Hunger, 2003 ; Ben Mansour, 2011).

II.4 Domaine d'utilisations des Colorants

Les colorants jouent un rôle essentiel dans divers domaines, et voici quelques-unes de leurs applications clés (Benaïssa, 2012)

- Teinture et impression sur fibres et tissus : Les colorants sont utilisés pour teindre et imprimer différents types de textiles.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques : Ils sont employés dans le processus de fabrication des fibres synthétiques.
- Teinture du cuir et des fourrures : Les colorants apportent des nuances et des couleurs aux matériaux en cuir et aux fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin : Ils sont utilisés pour colorer le papier et le parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques : Les colorants sont également appliqués sur ces matériaux.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture : Ils sont utilisés dans la préparation des couleurs pour la peinture artistique.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments : Dans le domaine de la construction, les colorants sont utilisés pour les enduits et les pré-colorations.
- Colorants pour l'impression des papiers peints : Ils apportent des motifs et des couleurs aux papiers peints.
- Préparation des encres : Les colorants sont des composants essentiels des encres utilisées dans l'impression.
- Colorations des denrées alimentaires : Certains colorants sont utilisés pour colorer les aliments.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques : Ils peuvent être utilisés à des fins médicales ou dans les produits cosmétiques.

II.5 Toxicité des colorants

La toxicité des colorants est un sujet bien documenté, notamment en ce qui concerne leur impact sur les milieux aquatiques. Le rejet d'effluents contenant des colorants constitue un problème majeur, perturbant la vie aquatique et présentant un risque potentiel pour l'homme via la chaîne alimentaire. Ces composés sont connus pour leur toxicité, principalement liée à leurs structures complexes et à leurs poids moléculaires élevés, qui leur permettent de résister à la biodégradation et de s'accumuler dans l'environnement (Bentahar, 2016).

Dès 1895, une corrélation a été établie entre l'exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn, 1895) et l'augmentation du nombre de cancers de la vessie chez les ouvriers de l'industrie textile. Des études ultérieures, menées en 1987 par Zollinger, ont montré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques étaient les colorants diazoïques et cationiques. Les travaux de Brown et De Vito en 1993 ont confirmé que les colorants azoïques présentaient des effets cancérigènes chez l'homme et les animaux.

L'effet cancérigène des colorants azoïques est principalement attribué à la formation d'amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques. (Brown et al., 1993 ; Alves et al., 2007). Ces amines peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Leur liposolubilité accroît le risque d'absorption.

Il est important de noter que, la DL50 (dose létale) est utilisée pour mesurer le potentiel toxique à court terme d'une substance. Elle représente la quantité d'une substance administrée en une seule fois qui entraîne la mort de 50 % d'un groupe d'animaux d'essai.

II.6 Généralité sur Cristal Violet (CV)

Le CV est un colorant cationique synthétique. On l'appelle également Basic Violet 3, gentiane violet et violet de méthyle 10B. Il appartient au groupe des triarylméthanes. Ce colorant est employé dans différents domaines par exemple comme agent dermatologique, en médecine vétérinaire, un additif à l'alimentation de volaille pour empêcher la propagation des parasites intestinaux et du mycète. Il est également intensivement utilisé pour la coloration du textile et pour l'impression du papier.

Le CV est toxique et peut absorber à travers la peau provoquant une irritation. Il est nocif par inhalation et ingestion. Dans les cas extrêmes, peut conduire à une insuffisance rénale, irritation sévère des yeux conduisant à la cécité permanente au cancer. Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est une grande importance.

Il est utilisé surtout en microbiologie :

- Dans la coloration de gram ;
- Dans certains milieux sélectifs (par exemple, dans la gélose de Drygalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif). Sa couleur se rapproche des pétales de la gentiane dont il tire son nom ;
- Colorant textile, papier et histologique ;
- Alternative au bleu brillant.

Il est important de signaler que la structure chimique ainsi que les propriétés physico-chimique du cristal violet seront présenté dans le tableau 8 et figure 6 du chapitre I partie expérimentale

II.7 Travaux sur élimination d'un colorant par différents procédés de traitement

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

II.7.1 Procédés chimiques

II.7.1.1 Les procédés d'oxydation classique

Les procédés d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O₃) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Ces méthodes sont fréquemment employées pour épurer les effluents contenant des polluants organiques notamment des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement simple. Lorsque des colorants toxiques résistent à la biodégradation, l'action de ces composés permet la formation de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène peut être utilisée en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la nanofiltration (Crini et al., 2007).

- **L'hypochlorite de sodium** : L'hypochlorite de sodium (NaOCl) cible spécifiquement la fonction amine des colorants, ce qui entraîne et accélère la dégradation du motif azoïque. Cependant, son utilisation dans les processus de traitement des eaux usées diminue progressivement en raison de ses effets indésirables. En particulier, il favorise la formation d'amines aromatiques et d'organochlorés, des composés potentiellement cancérigènes. Ces inconvénients ont conduit à son remplacement par l'ozone et d'autres oxydants plus sûrs (Slokar, 1998).

- **L'ozone** : L'ozone est un oxydant extrêmement puissant, principalement en raison de sa grande instabilité. L'ozonation est particulièrement adaptée à la dégradation des molécules de colorants qui possèdent une double liaison. La destruction de ces molécules conduit à la formation de molécules plus petites. De plus, les sous-produits d'oxydation à l'ozone ont l'avantage d'être biodégradables (Joseph, 2009).
- **Le peroxyde d'hydrogène** : Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est couramment utilisé dans les procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de sa stabilité à l'état pur, il est nécessaire de l'activer (Slokar, 1998). Le rendement des méthodes d'oxydation basées sur le peroxyde d'hydrogène varie en fonction de l'agent d'activation utilisé. Parmi les agents couramment utilisés figurent l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux.

II.7.1.2 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) englobent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Au cours des trois dernières décennies, ces méthodes ont connu un essor considérable. Elles visent à décomposer les molécules de colorants en dioxyde de carbone (CO_2) et en eau (H_2O) en utilisant le rayonnement ultraviolet (UV) en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Ces POA génèrent des radicaux hydroxyles (OH), des espèces oxygénées très réactives capables de réagir avec de nombreuses molécules organiques, même celles difficiles à oxyder par des voies biologiques ou des traitements chimiques conventionnels. Bien que la minéralisation complète ne soit généralement pas atteinte, les POA offrent une voie prometteuse pour la désinfection et l'élimination des micropolluants dans l'eau (Joseph, 2009).

- **Procédé d'oxydation avancée chimique (réaction de Fenton)** : Au cours des deux dernières décennies, l'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, notamment pour le traitement des eaux usées, a été largement explorée. Le réactif de Fenton est en réalité une combinaison du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) activé par un sel ferreux. Il sert d'agent oxydant efficace pour le traitement des effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques pour les microorganismes. Ce processus génère des radicaux hydroxyles (OH), qui sont hautement réactifs et capables de décomposer ces polluants organiques complexes. Le réactif de Fenton offre ainsi une solution prometteuse pour le nettoyage des eaux usées et la dégradation de composés difficiles à éliminer par des méthodes conventionnelles (Slokar, 1998).

- **Procédés d'oxydation avancée électrochimique** : Le traitement des effluents colorés par électrochimie présente des avantages considérables, notamment en termes d'efficacité technique et économique. Dans ce procédé, les effluents traités en sortie ne sont généralement pas nocifs pour les organismes vivants. De plus, la mise en œuvre de cette méthode nécessite très peu, voire aucune, utilisation de réactifs chimiques. Ainsi, l'électrochimie offre une solution prometteuse pour le nettoyage des eaux usées et la dégradation des composés difficiles à éliminer par des méthodes conventionnelles. (Robinson et al., 2001).
- **Procédés d'oxydation avancée photochimique** : La photodégradation des colorants peut se produire en présence ou en l'absence de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. Cette réaction peut aboutir à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est principalement dû à l'action des radicaux hydroxyles (OH), qui sont hautement réactifs et capables de décomposer ces composés organiques complexes. (Joseph, 2009).

II.7.2 Procédés physico-chimiques

II.7.2.1 La coagulation-précipitation

Cette méthode permet d'éliminer les colorants par coagulation-floculation-décantation. Elle consiste à ajouter des cations trivalents tels que le Fe^{3+} ou l' Al^{3+} (Kabdsali et al., 2000) l'ajout d'un réactif chimique annule le potentiel zêta, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales. Ces particules s'agglomèrent ensuite en micro-flocs, puis en flocons plus volumineux qui peuvent être décantés. On utilise des coagulants minéraux à base de cations trivalents, comme le sulfate et le chlorure d'alumine, le chlorure et le sulfate ferrique, ou des coagulants organiques synthétiques à caractère cationique, comme l'épichlorhydrine diméthylamine.

II.7.2.2 Les techniques membranaires

Les procédés membranaires sont des méthodes de séparation basées sur la perméation à travers une membrane, sous l'effet d'un gradient de pression. La séparation dépend des tailles moléculaires des composés, ainsi que de leur forme, structure, polarisabilité, solubilité, présence des solutés, matériau et configuration de la membrane, et des paramètres opératoires. Les techniques membranaires incluent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et

l'osmose inverse. L'ultrafiltration et la nanofiltration sont particulièrement efficaces pour éliminer divers types de colorants (Avlonitis et al.,2008).

II.7.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé où un matériau solide (résines échangeuses d'ions) attire un ion positif ou négatif d'une solution et rejette un autre ion de même signe. Ce procédé est utilisé pour traiter les effluents contenant des colorants (Robinson et al., 2001).

II.7.2.4 L'adsorption

L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques et une phase solide, appelée adsorbant. Pendant de nombreuses décennies, les charbons actifs commerciaux ont été les principaux, voire les seuls, adsorbants utilisés dans les traitements des eaux. L'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages, elle permet d'éliminer une large gamme de polluants, notamment différents types de colorants, ainsi que d'autres polluants organiques et inorganiques tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, et les composés responsables du goût et de l'odeur. Contrairement à la précipitation, l'adsorption est particulièrement efficace dans le domaine des faibles concentrations (Kurniawant ,2006).

II.8 Travaux réalisés sur l'élimination du cristal violet par adsorption

L'adsorption des colorants en général, et du cristal violet en particulier, sur le charbon actif a été largement utilisée avec de bons résultats. Cependant, ce matériau présente des inconvénients économiques et s'avère parfois inefficace contre certains colorants. Cela a conduit divers chercheurs à rechercher des matériaux adsorbants économiques et efficaces. Dans ce contexte, nous allons présenter une synthèse de quelques travaux rapportés dans la littérature et publiés entre 2010 et 2020 concernant l'élimination du cristal violet par adsorption sur des déchets d'origine agricole (Tableau 7).

Tableau 7 : Comparaison de l'adsorption (CV) capacité à divers adsorbants

Adsorbants	Q max (mg/g)	pH	T °(C)
Bagasse de la canne à sucre	692.1	7	45°
Feuille de bambou	393.16	7.36	32°
Ecorce de pamplemousse	254.16	6	30°±2°
Déchets de thé	175.4	7	25°
Résidu de café	125	6	20°±2°
Coque de cacao	43.50	8	35°
Noyaux de palmier	24.45	7	25°
Coquille d'amande	12.2	6	20°

- **Ferreira et al. (2015)** ont effectué la dépollution d'une eau contaminée par du cristal violet (CV) par adsorption en utilisant la bagasse de canne à sucre comme adsorbant. Ils ont trouvé que l'adsorption maximale atteignait 692,1 mg/g, à un pH de 7 et une température de 45°C. Les expériences cinétiques ont montré que la quantité de CV adsorbée augmentait avec l'augmentation de la température.
- **Ghosh et al. (2017)** ont réalisé une étude d'adsorption de CV avec du charbon actif préparé à partir de poudre de feuilles de bambou modifiée par du chlorure de zinc (ZnCl₂). Le pourcentage maximal d'élimination observé était de 99,99% pour un temps d'équilibre de 20 minutes, à un pH de 7,36 et une température de 32°C. La capacité d'adsorption maximale observée était de 393,16 mg/g.
- **Saeed et al. (2010)** ont étudié l'adsorption du CV par des écorces de pamplemousse, un déchet solide généré par l'industrie des jus d'agrumes, ayant un potentiel d'application dans l'assainissement des eaux usées contaminées par des colorants. Les écorces ont été régénérées en utilisant du NaOH 1 M, avec une récupération maximale de CV de 98,25%. Les résultats ont montré l'efficacité de cet adsorbant pour éliminer le CV d'une solution aqueuse dans des réacteurs à lit fixe et à écoulement continu.

- **Khan et al. (2016)** ont démontré que les déchets de thé peuvent être utilisés comme matière première pour produire des charbons actifs peu coûteux et rentables, efficaces dans le traitement des eaux usées industrielles pour l'élimination des colorants basiques.
- **Lafi et al. (2014)** ont montré que les résidus de café peuvent servir d'adsorbant peu coûteux et efficace. L'efficacité de ce matériau a été examinée en utilisant deux colorants basiques : le bleu de toluidine (TB) et le CV. Les capacités d'adsorption maximales étaient de 142,5 mg/g pour TB et 125 mg/g pour le CV, ce qui a été considéré comme élevé pour un matériau non traité. Toutefois, la quantité de colorant adsorbée variait en fonction du pH initial de la solution, des concentrations initiales de colorant, du temps de contact et de la dose d'adsorbant.
- **Theivarasu et al. (2011)** ont étudié l'élimination du CV à partir de solutions aqueuses en utilisant du charbon actif préparé à partir des coques de cacao (*Theobroma cacao*), un déchet agricole. Ils ont constaté que l'adsorption de ce colorant augmentait avec l'augmentation de la dose d'adsorbant.
- **Ahmed et al. (2020)** ont constaté que l'adsorption de CV sur les déchets de fruit de doum atteignait l'état d'équilibre après environ 60 minutes. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption de CV était efficace en milieu acide ($\text{pH} < 7$), à une température de 25°C et que la quantité adsorbée augmentait avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.
- **Phyo et al. (2020)** ont étudié l'adsorption de CV sur du charbon actif préparé à partir des noyaux de palmier dattier. Ils ont trouvé que l'adsorption augmentait avec l'augmentation de la température et que le charbon préparé à partir de ce sous-produit agricole avait une capacité d'adsorption adéquate, pouvant être utilisé comme adsorbant efficace et rentable pour l'élimination du CV des eaux usées textiles.
- **Ilyasse et al. (2020)** ont étudié l'élimination de CV dans une solution aqueuse par adsorption en utilisant des coquilles d'amande comme adsorbant. Après 90 minutes, 83% du CV avaient été éliminés à un pH de 6 et une température de 20°C. La modélisation des données cinétiques a révélé que l'adsorption du CV sur les coquilles d'amande suivait le modèle de Freundlich pour toute concentration initiale en colorant.
- **Ladjal et al. (2024)** L'argile montmorillonite algérienne, sous forme brute et purifiée, a été évaluée comme adsorbant pour le colorant Cristal Violet (CV). Les résultats montrent une adsorption indépendante du pH, avec le modèle cinétique pseudo-second ordre et l'isotherme de Langmuir offrant le meilleur ajustement. La capacité d'adsorption maximale était de 330 mg·g⁻¹ à 20 °C pour l'argile brute, augmentant à 381 mg·g⁻¹ pour l'argile sodique fractionnée. L'adsorption du CV était exothermique et dominée par la physisorption, confirmée par des

valeurs négatives d'enthalpie et d'entropie, ainsi qu'une diminution de la spontanéité à des températures plus élevées.

II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons récapitulé les informations bibliographiques concernant les colorants.

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de production, de leur rapidité et de leur large gamme de couleurs, en comparaison avec les colorants naturels.

Ces colorants sont composés de deux groupes importants :

- Les chromophores, responsables de la couleur.
- Les auxochromes, qui favorisent la fixation du colorant sur les fibres.

Malheureusement, le rejet de ces colorants dans l'environnement est principalement dû aux activités humaines. Leur présence dans l'eau, même à faible quantité, altère sa saveur, sa couleur et son odeur, la rendant impropre à la consommation voire toxique. Ces polluants posent des problèmes complexes à résoudre. Ils peuvent avoir des effets immédiats, conduisant à une toxicité brutale et à la mort rapide d'organismes, ou des effets différés, résultant de leur accumulation au fil du temps.

Références bibliographiques

- **Acemioglu, J. (2004).** Colloid Interface Science.274 .371-379.
- **Ahmed, A. K., Reham, A. M., Mahmoud, M. A. H., & Engy, H. G. (2020).** Surface and intraparticle diffusion of crystal violet dye on Egyptian doum fruit from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104249.
- **Avlonitis, S. A., Poullos, I., Sotiriou, D., Pappas, M., & Moutesidis, K. (2008).** Moutesidis. Simulated cotton dye effluents treatment and reuse by nanofiltration. *Desalination* 221, 259–267.
- **Barka, N. (2008).** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- **Benaissa, A. (2012).** Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.
- **Benammar H.S. (2023).** "Effets synergiques et pouvoir adsorbant du charbon actif dans l'élimination de deux colorants azoïques." Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider, Biskra.
- **Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A. 2017.** Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5921-5932.
- **Bentahar, Y. '2016.** Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019) ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).
- **Cheremisinoff, N. P. (2002).** Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies. Butterworth-Heinemann, Boston.
- **Chinniagounder, T., Shanker, M., & Nageswaran, S. (2011).** Adsorptive removal of crystal violet dye using agricultural waste cocoa (*Theobroma cacao*) shell. *Research Journal of Chemical Sciences*, 2231, 606X.
- **Crini, G., Badot, P.-M., Morin-Crini, N., & Torri, G. (2007).** Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées : une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. In : G. Crini, P.-M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris.
- **Drafa G. (2014).** "Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : applicatipon à l'adsorption des colorants cationiques." Mémoire de magister en génie des procédés, Université Ferhat abbas, Sétif.

-
- **Ferreira, B. C. S., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., de Freitas, R. P., & Gurgel, L. V. A. (2015).** Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 65, 521-534.
 - **Ghosh, S. K., Hajra, A. K., & Bandyopadhyay, A. (2017).** Air agitated tapered bubble column adsorber for hazardous dye (crystal violet) removal onto activated (ZnCl₂) carbon prepared from bamboo leaves. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 313-321.
 - **Joseph, O. (2009).** Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon.
 - **Kabdsali, I., Gurel, M., & Tunay, O. (2000).** Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology*, 21, 1147-1155.
 - **Khan, M. M. R., Rahman, M. W., Ong, H. R., Ismail, A. B., & Cheng, C. K. (2016).** Tea dust as a potential low-cost adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 14728-14738.
 - **Kurniawant, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H., & Babel, S. (2006).** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment*, 366, 409-426.
 - **Kyi, P. P., Quansah, J. O., Lee, C. G., Moon, J. K., & Park, S. J. (2020).** The removal of crystal violet from textile wastewater using palm kernel shell-derived biochar. *Applied Sciences*, 10(7), 2251.
 - **Ladjal, N., Terchi, S., & Debih, H. (2024).** Haute efficacité d'adsorption du colorant basique (cristal violet) sur la montmorillonite algérienne high efficiency adsorption performance of basic dye (crystal violet) onto algerian montmorillonite.
 - **Lafi, R., ben Fradj, A., Hafiane, A., & Hameed, B. H. (2014).** Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31, 2198-2206.
 - **Lemonnier, M., & Viguié, M. (2002).** Les textiles et leur entretien ; 7^{ème} Edition : Jacques Lanore ; Paris .104-105
 - **Loulidi, I., Boukhelifi, F., Ouchabi, M., Amar, A., Jabri, M., Kali, A., ... & Aziz, F. (2020).** Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption. *The Scientific World Journal*, 2020.
-

- **Malik,P.K.(2003).** Dyes pigments .56. 239-249.
- **Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., & Nigam, P. (2001).** Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77 ,247-255.
- **Saeed, A., Sharif, M., & Iqbal, M. (2010).** Application potential of grapefruit peel as dye sorbent: kinetics, equilibrium and mechanism of crystal violet adsorption. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 564-572.
- **Slejko, F.L. (1985).** Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- **Slokar, Y. M., & Le Marechal, A. M. (1998).** Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments*, 37, 335-356.
- **Y.S. HO, G. Mc Kay. (1999).** *Process Biochem.*34.451-465.
- **Ziaina.El hadj. (2023).** "Elimination d'un colorant par adsorption sur charbon actif ", mémoire de master, Université de Bourdj bouaaririj

Partie II : Expérimentales

Chapitre I : Méthodologies Expérimentales

I.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre consiste à fournir une description générale de la méthodologie expérimentale que nous avons mise en œuvre lors de la réalisation de nos essais. Tout d'abord, nous aborderons brièvement adsorbant (notamment le Cristal Violet) testé sur l'adsorbant commercial utilisé (le charbon actif en poudre). Ensuite, nous présenterons les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons suivies, ainsi que le matériel nécessaire à leur mise en œuvre. Ces méthodologies incluent la préparation des solutions et les étapes de réalisation des essais d'adsorption du Cristal Violet en solution aqueuse sur l'adsorbant choisi.

I.2 Description sur le colorant étudié (adsorbant), leur préparation

I.2.1 Colorant étudié (adsorbant)

Le colorant choisi (Cristal Violet) dans ce travail est un colorant de la famille des triphénylméthanes de formule brute $C_{25}H_{30}ClN_3$ et de structure chimique présentée dans (la figure 6). De l'eau distillée a été utilisée tout au long de la préparation des solutions aqueuses.

Ce colorant a été obtenu auprès de Sigma-Aldrich de pureté élevée et utilisé sans aucune purification. Quelques caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans (le tableau 8).

I.2.2 Préparation des solutions

La solution mère du CV est préparée en solution synthétique à raison de 1000 mg dans 1 litre d'eau distillée, caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Les solutions filles devront servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives à partir de la solution mère ; une série de solutions de concentrations bien déterminées (2, 5, 10, 15, 20, 30) mg/l (Figure 7) ont été préparées afin d'établir les courbes d'étalonnages (absorbance = f (concentrations en colorant)). Cette courbe a été assurée pour déterminer les concentrations résiduelles du CV à travers la mesure de l'absorbance et à l'aide d'un spectrophotomètre UV /Visible de type Optima (Figure 8). La longueur d'onde du maximum d'absorption $\lambda=581$ nm.

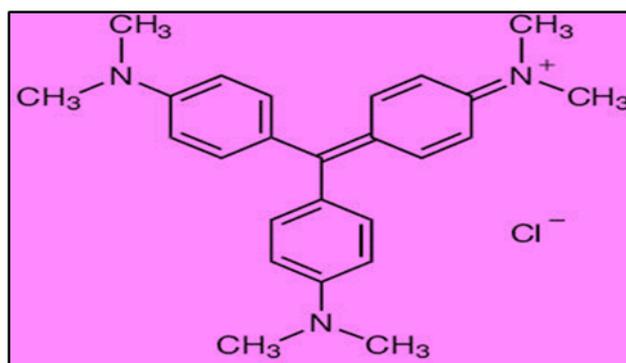


Figure 6 : Structure du Cristal Violet

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimique du (CV)

Dénomination	Cristal Violet
Symbole	CV
Appellation chimique	Chlorure de méthylrosaniline-Basic violet B10
Famille	Colorant basique
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ CLN ₃
Masse molaire (g/mol)	407,979± 0,025g/mol (C73,6%,H 7,41%,CL8,69%,N10,3%)
Solubilité	4g /l (eau ,25°C)
Pureté (%)	>90
λ _{max}	581nm
pH	5,9
pKa	0,8
Couleur	Forme acide (jaune) ; zone de virage (pH=0 à pH=1,8) ; pH>1,8 forme basique (bleu -violet), pH> 9(transparent)
Odeur	Inodore
Aspect	Poudre

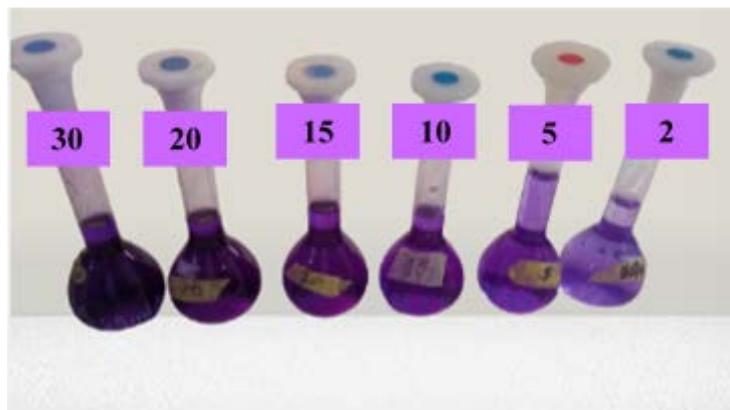


Figure 7 : La gamme d'étalonnage préparée du Cristal Violet



Figure 8 : Photos du Spectrophotomètre UV/Visible

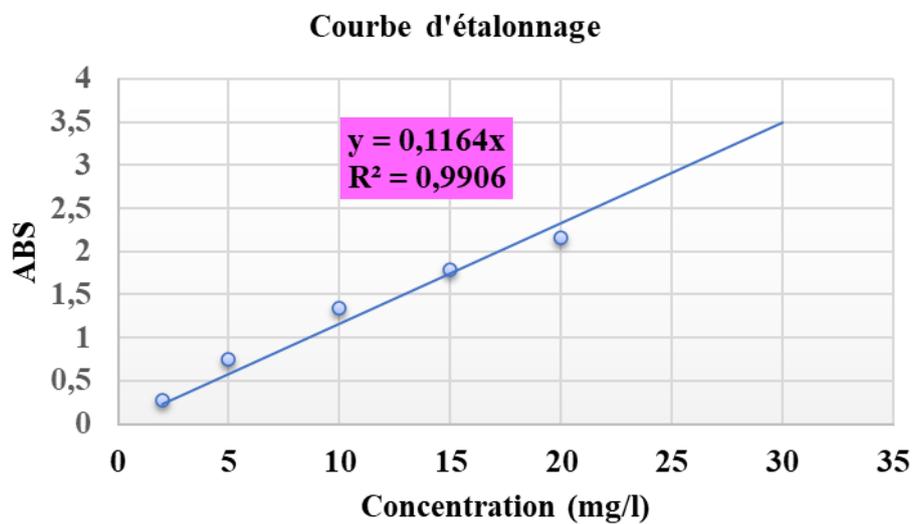


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du Cristal Violet

I.3 Essais d'adsorption

I.3.1 Adsorbant testé

Au niveau du laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS), il entre dans le cadre de la préparation d'une thèse de Doctorat LMD. Cet adsorbant est fabriqué à partir d'une ressource agricole. Les gousses de caroube qui tombent dans le jardin du 5 juillet de la ville de Biskra sont collectées et utilisées comme matière première pour notre adsorbant. Après avoir retiré les noyaux, les gousses sont nettoyées à l'eau distillée et séchées au soleil pendant 3 jours, puis découpées en morceaux de 0,2 à 0,5 cm. Le charbon activé est obtenu en trempant 50 g de gousses de caroube dans 500 ml de solution saline (NaCl à 0,9%) pendant 24 heures. Ensuite, le mélange est chauffé à 120 °C sous agitation dans un réacteur pendant 2 heures. La mixture est pyrolysée pendant 4 heures à 300 °C dans un four à moufle (DAIHAN SCIENTIFIC). Après refroidissement, le produit est réduit à moins de 2 mm. Une calcination est effectuée en plongeant le produit dans une solution de HCl (0,1 M). Le matériau est ensuite rincé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat atteigne un pH d'environ 6,5. Le produit est ensuite séché au four à 110 °C pendant 2 heures, puis refroidi et broyé. La poudre du produit obtenu et nommée CAC (Charbon Actif de Caroube). Cet adsorbant est caractérisé par un surface spécifique égal à 441.15 m²/g, pH point zéro charge pHPZC de 7.06.

I.3.2 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (CV). Le temps d'agitation durant nos essais allant de 2 minutes à 4 heures pour le charbon actif de caroube (CAC).

Les concentrations résiduelles du colorant sont mesurées par spectrophotométrie UV- Visible en utilisant la longueur d'onde d'absorption à laquelle le colorant absorbe le plus de lumière.

I.3.3 La cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption du cristal violet sur le charbon actif en poudre CAC en utilisant un erlenmeyer contenant un litre d'une solution de 30 mg/l colorant auxquelles nous ajoutons une masse identique d'adsorbant égale à 0,5 g/l pour le CAC dans l'eau distillée.

Les solutions ont été agitées sur des agitateurs magnétiques pendant 4 heures puis filtrées. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique restant en solution. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Les Photos de la Figure 10 présentent un schéma général de l'essai.



Figure 10 : Cinétique d'adsorption du CV sur le CAC et la Pompe de filtration sous vide.

Notre étude a également été usitées par l'application de différents modèles non linéaires très utiles dans le domaine de l'adsorption, tels que le pseudo-premier ordre (PFO) (**Lagergren, 1989**) pseudo-second ordre (PSO) (**Ho et McKay, 1999**), et les modèles de diffusion intraparticulaire (**Weber et Morris, 1963**) pour l'étude de la cinétique.

I.3.4 Les paramètres influencer sur l'adsorption

Pour optimiser et de déterminer l'adsorption trois paramètres influencé le procédé d'adsorption sur CV B10 sont étudiés :

I.3.4.1 Effets de la variation du pH

Le pH des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (Tavlieva et al., 2013), il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- ❖ La charge de la surface de l'adsorbant,
- ❖ Le degré d'ionisation de l'adsorbat
- ❖ Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Nandi et al., 2009).

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du CV par le CAC, en utilisant d'une concentration de 30mg/l de solution de CV avec une dose de 0,5 g d'adsorbant dans des tubes Falcon de 50 ml. Toute en variant le pH du milieu dans un intervalle allant de 3 à 12. Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées en utilisant des solutions de 0,1 M de HCl et 0,1 M de NaOH, et il est vérifié par un pH-mètre.

I.3.4.2 Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale

Dans ces essais, nous avons d'une part fixé la masse du charbon actif à 0,5 g et on a fait varier la concentration du Cristal Violet dans la gamme de 2 à 40 mg/l.

D'autre part, nous avons fixé la teneur du Cristal Violet à 30 mg/l et nous avons fait varier la masse du CAC de 0,2 à 2 g/l. Temps d'agitation correspond toujours au temps d'équilibre déterminé au cours des essais de la cinétique.

I.4 Calcul du rendement d'adsorption et de la quantité du soluté adsorbé

La quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à un instant t (qt) et le rendement d'élimination (R) pour chaque colorant étudié, sont calculés à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (2)$$

$$R\% = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 \quad (3)$$

D'où, q_t (mg / g) et q_e (mg / g), sont la quantité adsorbée de colorant (CV) au temps (t) à l'équilibre, V (L), est le volume de solution, m (g) est la masse de charbon actif,

C_e (mg / L) est la concentration de CV à l'équilibre et C_0 (mg / L) est la concentration initiale de CV.

I.5 Matériels caractérisés l'eau distillée

a) Température

On mesure la température de l'eau à l'aide d'un thermomètre gradué à 1/10.

b) pH

On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre (CONSORT c 933). Avant chaque essai. On effectue son étalonnage avec des solutions tampons de pH 4 et 7.

c) Conductivité

On mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique (BIOBLOCK Scientific LF315), exprimée en $\mu\text{s/cm}$ ou en ms/cm .

I.6 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter d'une part le matériel et les méthodes d'analyse qui ont été utilisés au cours de cette étude. D'autre part de donner un aperçu détaillé sur la description des essais réalisés. Les résultats obtenus selon ce procédé d'adsorption seront illustrés, interprétés et discutés dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

- **Aliouche, S., Belaidi, S., Djebbar, K., & Sehili, T. (2008).** "Etude De L'élimination D'un Colorant Cationique (Cristal Violet) Par (H₂O₂/Uv) Et (S₂O₈²⁻/Uv) En Solution Aqueuse". Sciences & Technology. A, Exactes Sciences, 31-36.
- **Al-Maliky, E. A., Hatem, A. Gzar, Al-Azawy, M. G. (2021).** "Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents". IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- **Brahimi, R. (2018).** "Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal". Environmental Science and Pollution Research, 25, 1869-1882.
- **Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. (1938).** "Adsorption of gases in multimolecular layers". The American Chemical Society, 60(2), 309-319.
- **Ho, Y., McKay, G. (1999).** "Pseudo-second order model for sorption processes". Process Biochemistry, 34(5), 451-465.
- **Lagergren, S. (1898).** "About the theory of so-called adsorption of soluble substances". Sven. Vetenskapsakad. Handlingar, 24, 1-39.
- **Langmuir, I. (1918).** "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403.
- **Nandi, B. K., Goswami, A., Purkait, M. K. (2009).** "Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin". Hazardous Materials, 161, 387-395.
- **Nandiyanto, A. B. D., Hofifah, S. N., Inayah, H. T., Yani, I. F., Putri, S. R., Apriliani, S. S., Anggraeni, S., Usdiyana, D., Rahmat, A. (2021).** "Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (*Cucurbita maxima*) seeds for dye removal". Iraqi Journal of Science, 1404-1414.
- **Tavlieva, P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., Vlaev, L. T. (2013).** "Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash". Journal of Colloid and Interface Science, 409, 112-122.
- **Weber, W. J., Morris, J. C. (1963).** "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution". Sanitary Engineering Division, 89(2), 31-60.
- **Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., Mohamed, N. B. (2018).** "Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal". Chinese Journal of Chemical Engineering, 26, 1003-1011.
- **Youcef, S. (2022).** "Etude de la rétention individuelle et binaire des métaux lourds (Cu et Zn) par adsorption sur charbon actif". Thèse de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.

- **Yu, Y., Qiao, N., Wang, D., Zhua, Q., Fu, F., Cao, R., Wang, R., Liu, W. 2019.** "Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes." *Bioresource Technology* 285: Yun Yua, Ning Qiaoa, Danjun Wanga,b, Qizhen Zhua, Feng Fub, Ruiqi Caoa, Ran Wanga, Wei Liua,.
- **Zbair, M., Ainassaari, K., Drif, A., Bottlinger, M., Pirila, M., Keiski, R. L., Bensitel, M., Brahimi, R. (2018).** "Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal". *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 1869-1882.

**Chapitre II : Possibilité
d'élimination du Cristal
Violet par adsorption sur
charbon actif à base agricole**

II.1 Introduction

Ce chapitre se concentre sur la présentation et la discussion des résultats obtenus lors de l'utilisation du charbon actif à origine agricole activé par un sérum (NaCl) pour l'élimination du colorant triphénylméthane (CV) par adsorption. Pour atteindre cet objectif, ce chapitre examine l'impact de certains paramètres spécifiques sur les performances du processus d'adsorption, notamment le temps de contact, le pH de traitement, la concentration initiale de colorant et la variation de la masse d'adsorbant. Ce chapitre sera couronné par l'application de modèles de la cinétiques et les isothermes d'adsorption, appliqués via des méthodes non linéaires.

Dans ce contexte, les résultats de la cinétique d'adsorption sont analysés en utilisant trois à savoir : le modèle du pseudo-premier ordre (PFO) (Lagergren, 1989), le modèle du pseudo-second ordre (PSO) (McKay et al., 1999), et le modèle de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris, 1963). Parallèlement, les isothermes d'adsorption sont modélisées en utilisant les modèles de Freundlich et de Langmuir.

II.2 Cinétique d'adsorption

La mise en contact d'une suspension de CAC avec un colorant conduit à une interaction. Pour étudier l'adsorption du cristal violet sur ce matériau support, il est essentiel de déterminer le temps d'équilibre, qui correspond à l'état de saturation du support par le substrat. Ce temps permet de définir les autres paramètres d'adsorption nécessaires pour évaluer la capacité maximale d'adsorption, ce qui caractérise le type d'adsorption (mono ou multicouches). La cinétique d'adsorption du colorant testé sur le CAC a été étudiée à un pH initial de la solution, avec une concentration initiale du colorant de 30 mg/l et une quantité de CAC égal à 0,50 g/l. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps allant de 2 minutes à 4 heures, filtrés sur membrane de 0,45 µm porosité et mesurés spectrophotométriquement. La figure 11 montrent la variation du pourcentage de molécules adsorbées ainsi que la quantité adsorbée au cours du temps.

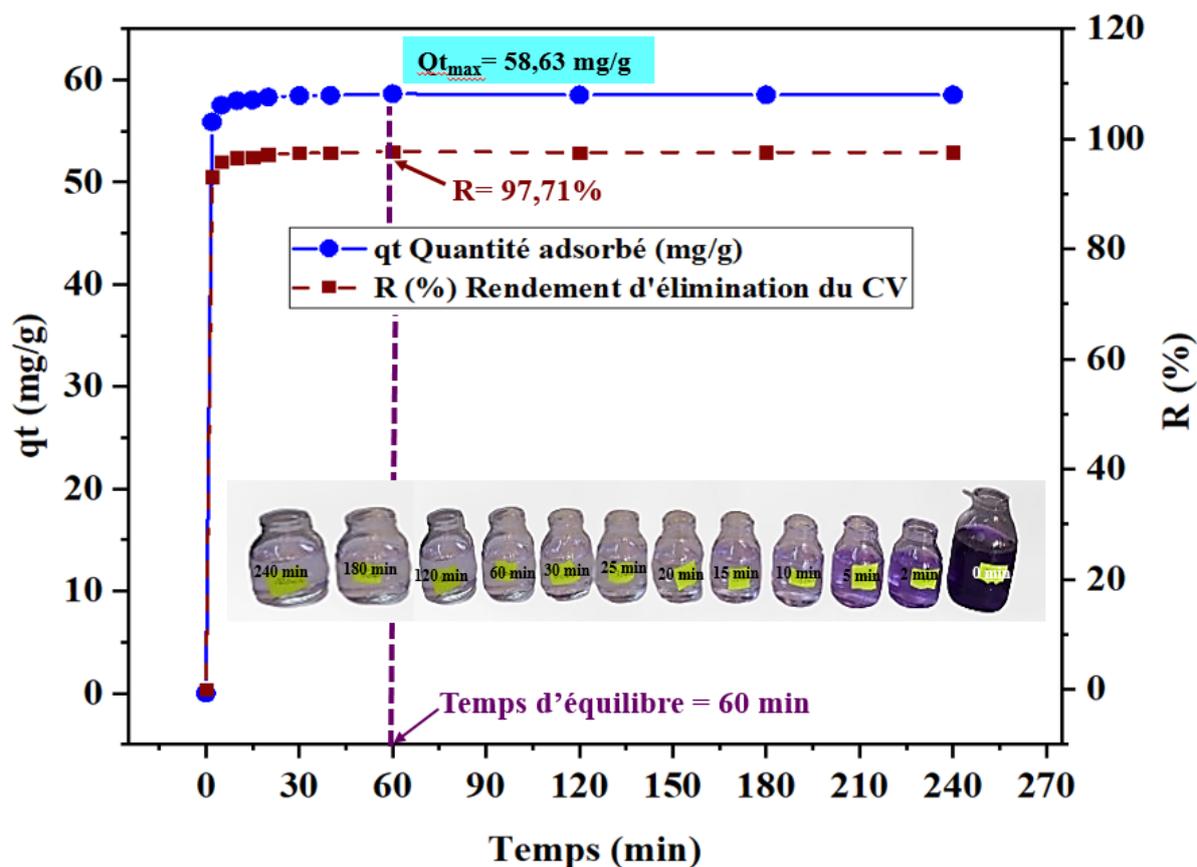


Figure 11: Cinétique d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g

En examinant les courbes de la figure 12 montrant l'élimination du colorant cristal violet sur CAC en fonction du temps d'agitation. Nous observons que la capacité d'adsorption ainsi que le rendement d'élimination du cristal violet subissent une augmentations dramatique dès les premières minutes. Ces deux paramètres continuent à augmenter avec le temps de contact jusqu'à un optimum dit temps d'équilibre. Puis on constate une légère diminution aussi bien pour le rendement ($\approx 0,18\%$) que pour la quantité d'adsorption ($\approx 0,11$ mg/g). De ce fait, les conditions optimales d'élimination du cristal violet sont comme suit :

Cristal violet : Temps d'équilibre = 60 minutes, efficacité d'élimination = 97,7 1 %, capacité d'adsorption = 58,63 mg/g.

En résumé, nos résultats suggèrent que :

- Le CAC testé présente une affinité plus forte pour l'élimination du cristal violet, ce qui peut être attribué à sa surface spécifique plus grande (441.15 m²/g).
- La phase rapide de l'adsorption correspond à une fixation rapide du colorant à la surface de l'adsorbant, tandis que la phase lente correspond à un transfert de masse interne lié à la diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

Il est important de noter que nos résultats sont cohérents avec ceux [Sahbaz et al.\(2019\)](#) qui ont étudié l'élimination du cristal violet par un adsorbant dérivé de boues usées des eaux usées. [Baharim et al. \(2023\)](#) sur l'élimination du Cristal Violet à partir d'une solution aqueuse sur un biochar activé post-traité dérivé du pseudo-tiges de bananier. [Sadoq et al. \(2024\)](#), ils ont étudié l'élimination du Cristal Violet en solution aqueuse par adsorption sur un polysaccharide naturel, ce groupe de chercheur ont bien enregistré l'étude de la cinétique, isothermes, thermodynamiques et analyse du mécanisme. [Mulla et al. \(2024\)](#), leurs travaux portent sur l'élimination du colorant Cristal Violet des solutions aqueuses par adsorption sur des tissus de charbon actif. Dans ce contexte, l'ensemble de ces auteurs ont indiqué que le temps d'équilibre est lié à la concentration du colorant, augmentant avec l'augmentation de la concentration et diminuant inversement. Étant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la concentration du colorant accélère la diffusion en raison de l'augmentation des forces d'attractions du gradient de concentration.

II.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés pour interpréter nos données expérimentales. Cette modélisation permet de déterminer des informations sur les paramètres cinétiques impliqués dans le processus d'adsorption. Ainsi, trois modèles cinétiques ont été employés : pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-second ordre (PSO) et diffusion intra-particulaire. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi en fonction du facteur de corrélation et la quantité maximale d'adsorption calculé comparé à celui du modèle théorique. Plus ce facteur est proche de 1 et plus la quantité adsorbée calculé expérimentalement proche de celui du modèle plus le modèle est favorable pour valider le processus d'adsorption.

Les modèles réalisés sont présentés dans les figures 12 et 13 et les paramètres cinétiques obtenus à partir des différents modèles sont regroupés dans le tableau 9.

❖ **Modèles cinétiques de pseudo-premier ordre**

Le premier modèle étudié est le modèle de pseudo-premier ordre décrit par Lagergren. Le tableau 9 montre que la quantité d'adsorption calculée à partir de ce modèle coïncide avec celle obtenue expérimentalement et le coefficient de corrélation est très proche de 1 ($q_{\text{expcal}} = 58,63 \text{ mg/g} \approx q_{\text{mod}} = 58,71 \text{ mg/g}$), ce qui montre que ce modèle peut être utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption du CV sur le CAC. Cela suggère généralement que l'adsorption est probablement physique.

❖ **Modèle de pseudo-second ordre**

Les données expérimentales sont traitées selon le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle correspond à deux étapes dans le processus d'adsorption. La figure 12 représente la régression non linéaire de ce modèle. Le tableau 9 montre les paramètres déduits de ce modèle cinétique. Ainsi, ce modèle de pseudo-second ordre ne décrit pas convenablement le processus d'adsorption du CV sur le CAC. L'analyse des données cinétiques ne correspondent pas bien au modèle cinétique du pseudo second ordre ($q_{\text{expcal}} = 58,63 \text{ mg/g} \approx q_{\text{mod}} = 57,94 \text{ mg/g}$), bien que le coefficient de corrélation est très proche de 1 (tableau 9). Ces résultats contre dit ceux obtenus par d'autres études (Zhou et al., 2018; Foroutan et al., 2021; Loulidi et al., 2023).

❖ **Modèle de diffusion intra-particulaire**

La figure 13 montre le modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du CV. Le transfert d'un soluté d'une solution aqueuse vers une surface solide consiste typiquement en quatre étapes, qui peuvent se produire indépendamment ou simultanément (figure 12). La première étape est le mouvement du soluté de la phase aqueuse vers la surface solide. La deuxième étape implique la diffusion à travers les espaces entre les particules (diffusion externe). La troisième étape comprend la diffusion intra-particulaire, et enfin, l'adsorption du soluté sur la surface de l'adsorbant et ses groupes actifs. Suite aux travaux (Annadurai et al., 2008; d'Aboua et al., 2015) l'agitation peut contrôler la première étape, tandis que la dernière étape est relativement rapide, ce qui suggère que les processus de diffusion sont les facteurs

limitants les plus probables qui contrôlent le processus d'adsorption. D'après la figure 11, on peut voir qu'il y a deux étapes différentes dans le processus de diffusion du CV vers les sites sur les surfaces de CAC. La première partie de la courbe, qui est rapide, correspond au mouvement des molécules vers la surface externe du solide ($K_{1int} = 0,255 \text{ mg/g/min}^{1/2}$). La deuxième étape (lente) signifie l'équilibre d'adsorption où l'interaction se produit. Si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption, alors la ligne correspondante devrait passer par l'origine ($K_{2int} = 0,0142 \text{ mg/g/min}^{1/2}$). Ce cas n'est pas vérifié sur les tracés de la figure 11, ainsi, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle la vitesse d'adsorption du CV sur CAC (Fabbricino et Pontoni, 2016 ; Loulidi et al., 2023). Les différents paramètres déduits de cette modélisation sont regroupés dans le Tableau 9

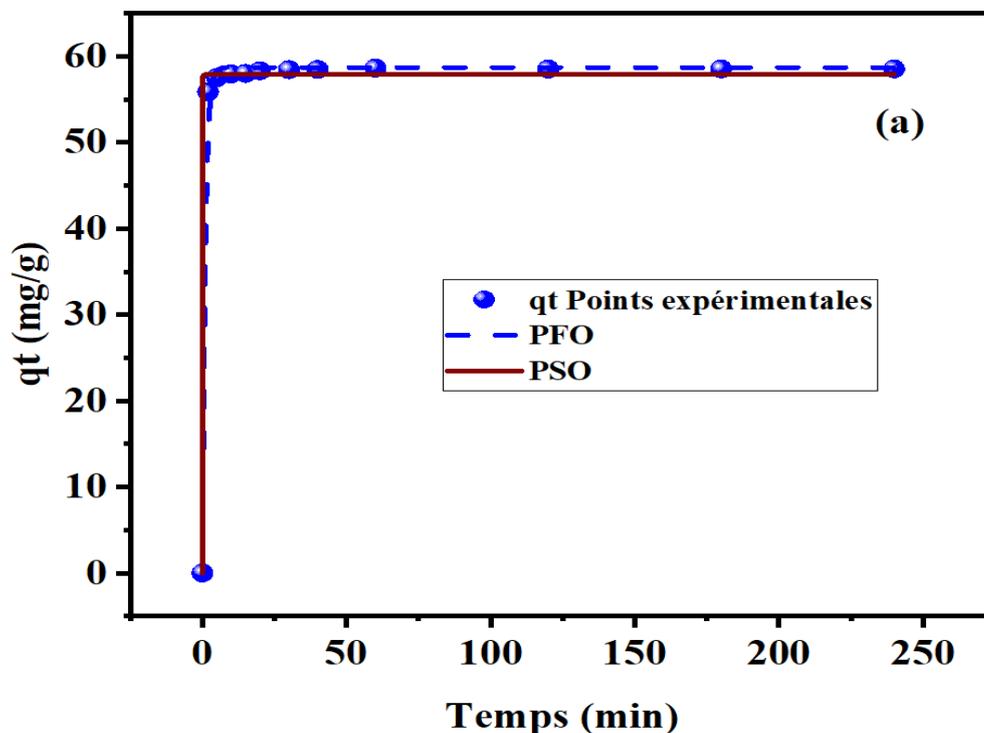


Figure 12 : Modèles Pseudo-premier ordre et second ordre de la cinétique d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g

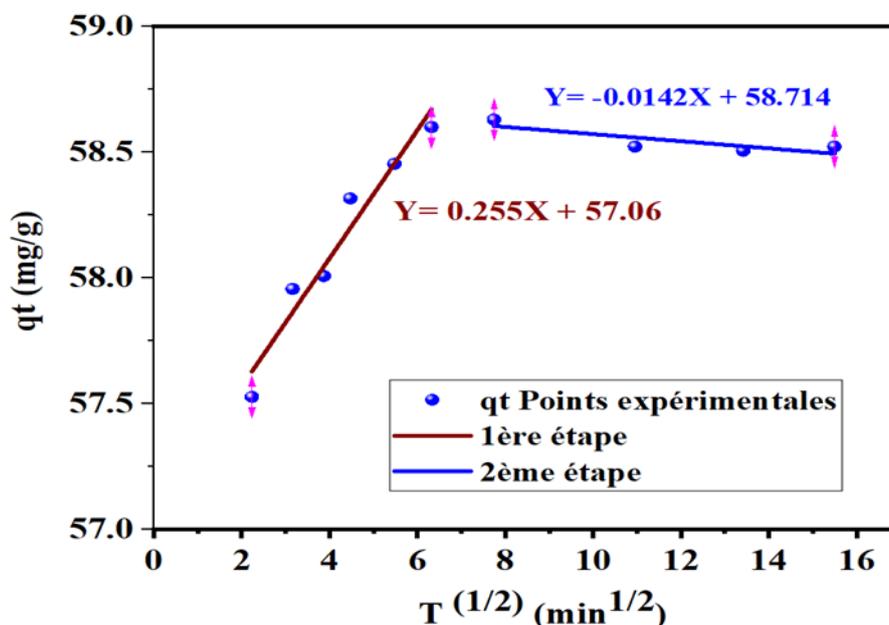


Figure 13: Modèles de la diffusion intra-particulaire de la cinétique d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g

Tableau 9 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g.

Modèle	Pseudo-premier-order (PFO) : $q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$					
Paramètres	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	
Valeurs	58,63	58,71	1	0,991	2,82	
modèle	Pseudo-second-order (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$					
Paramètres	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	
Valeurs	58,63	57,94	17,30	0,998	0,65	
modèle	Diffusion Intra-particule : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$					
Paramètres	$K_{int,1}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2	$K_{int,2}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2
Valeurs	0,255	57,06	0,95	0,0142	58,71	0,7

II.4 Effet du pH sur l'élimination du Cristal Violet

L'élimination du cristal violet par adsorption sur charbon actif dépend fortement du pH de la solution. Donc, le pH est un facteur clé pour l'élimination des molécules de colorant CV, car il permet la protonation des groupes amino situés sur les anneaux aromatiques du colorant. Pour tester l'effet du pH sur le procédé d'adsorption du CV sur CAC, la solution initiale de colorant CV à une concentration de 30 mg/L a été ajustée pour des pHs initiaux allant de 3 à 12. L'adsorption du CV a été réalisée à une température ambiante de 20°C, avec un temps de contact de 60 minutes (Figure 14).

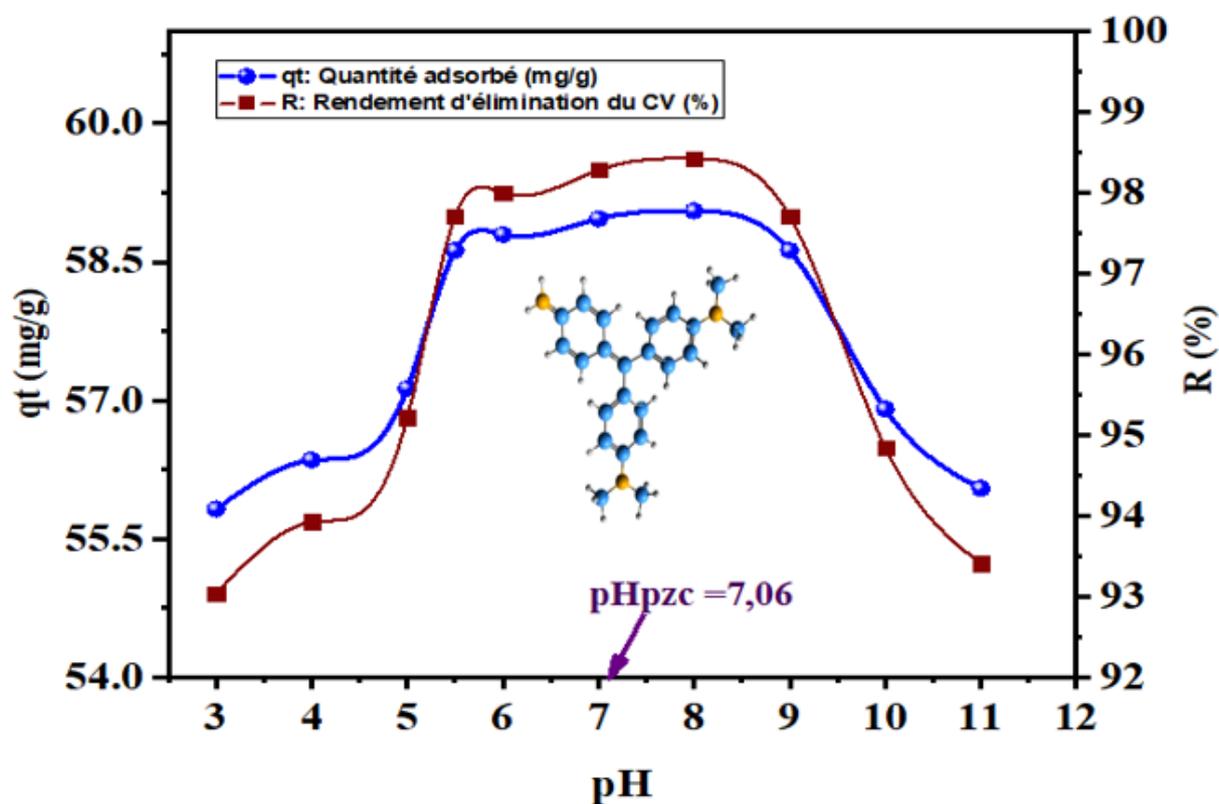


Figure 14 : Effet de la variation du pH sur d'adsorption du Cristal Violet (CV) sur charbon actif préparé à base de Caroube [CAC] ; [CV]= 30 mg/l [CAC] =0,50 g

Selon les résultats obtenus, en augmentant le pH de 2 à 8, l'efficacité d'adsorption du colorant CV a augmenté et un enlèvement significatif du colorant a été réalisé en milieu alcalin ($\text{pH} > \text{pHpzc} = 7,06$). Cette condition peut être due à la forte force gravitationnelle et à la réduction de la force de répulsion entre la surface de l'adsorbant et le colorant CV. Il convient de noter aussi,

que la faible efficacité du CV en environnements acides peut être due à la présence d'ions H^+ en solution aqueuse, qui entrent en compétition avec le colorant CV pour se placer sur les sites adsorbants actifs. À des pH élevés ($\geq 7,06$), (basiques (8 à 11)), la surface du CAC peut devenir déprotonée (chargée négativement). Cela pourrait réduire l'attraction électrostatique entre le charbon actif et le cristal violet cationique, diminuant ainsi l'efficacité d'adsorption d'une part. D'autre part, le CV peut subir des modifications structurelles, réduisant son efficacité d'adsorption. L'ensemble de nos résultats pourront être confirmés par certains travaux à savoir **Kumar et al. (2010) ; Rammel et al. (2011) ; Hashemian et al. (2013) ; Foroutan et al. (2021) ; Loulidi et al. (2023) ; Sadoq et al. (2024).**

II.5 Effet de la variation de la teneur initiale de Cristal Violet sur l'adsorption

La concentration initiale du colorant peut grandement influencer l'efficacité et la capacité d'adsorption du processus, en fournissant l'énergie nécessaire au transfert de masse entre la phase aqueuse (solution contenant le colorant) et la phase solide (adsorbant). La figure 15 illustre l'effet de la concentration initiale de colorant CV, variant de 2 à 40 mg/L, sur l'efficacité d'élimination du CV et la capacité d'adsorption. Les résultats indiquent que :

L'augmentation de la concentration initiale de colorant CV réduit l'efficacité du processus d'adsorption avec le CAC, passant de 99,14 % à 95,70 % et 76,56 à 3,96 mg/g respectivement pour les rendements d'élimination du CV et la quantité adsorbée par le CAC. L'efficacité élevée à faible concentration de colorant peut être attribuée à une interaction plus importante des molécules de colorant avec la surface et les sites actifs de l'adsorbant (CAC). En revanche, la diminution de l'efficacité d'adsorption à des concentrations élevées de colorant CV pourrait résulter de la saturation des sites actifs de CAC, de la limitation des sites actifs disponibles ou de l'augmentation des forces électrostatiques répulsives entre la surface de l'adsorbant (CAC) et le colorant CV en solution aqueuse (**Foroutan et al., 2021 ; Goswami et Dey, 2022 ; Mulla et al., 2024**).

Bien que l'efficacité du processus d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant CV, la capacité d'adsorption des adsorbants augmente. Cette augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale du colorant CV peut être expliquée selon **Sahbaz et al. (2019) ; Foroutan et al. (2021)** par une plus grande force motrice de transfert de masse de la solution aqueuse vers la surface de CAC, favorisant ainsi la pénétration des molécules de colorant dans les pores internes et les sites actifs de la structure de CAC.

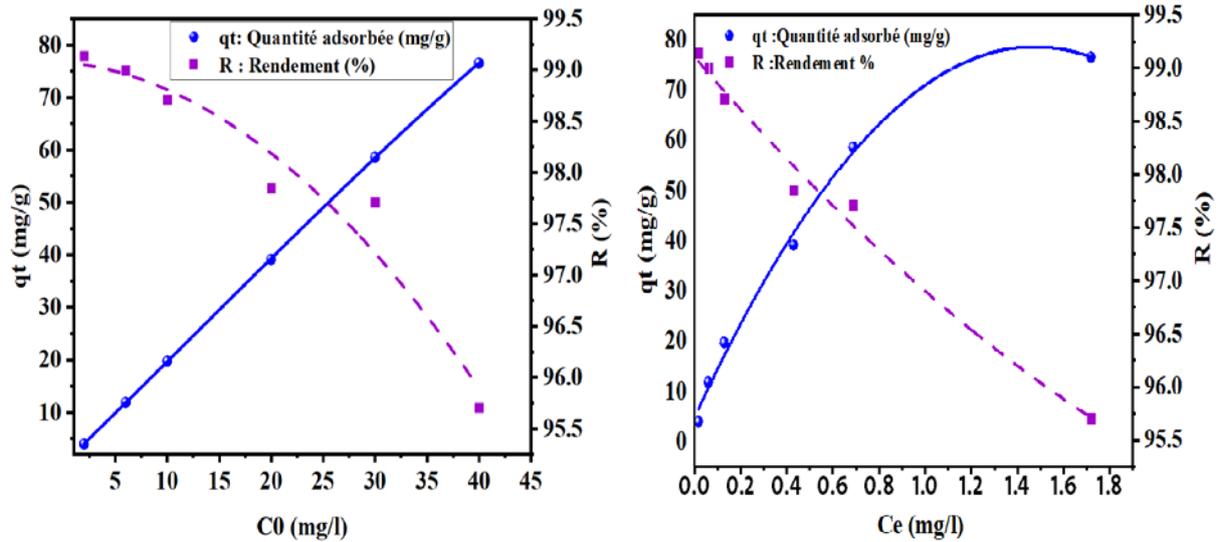


Figure15: Effet de la variation de la teneur initiale du CV sur l'élimination du CV par adsorption sur CAC ; [CAC] =0,50 g/l ; Temps de contact = 60 min

II.6 Détermination des isothermes d'adsorption

Différents modèles d'isothermes peuvent être utilisés pour étudier le comportement à l'équilibre entre le polluant désiré et les adsorbants utilisés, ainsi que pour déterminer le type de processus. Dans notre étude, les modèles d'isotherme de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés pour étudier le comportement d'équilibre de la procédure d'adsorption du CV utilisant un nanocomposé de charbon actif de caroube (CAC). Le modèle d'isotherme de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption monocouche se produit sur des sites actifs homogènes dans la structure de l'adsorbant. Tandis que, le modèle de Freundlich repose sur l'hypothèse que l'adsorption se produit sur des surfaces hétérogènes et non uniformes.

Les résultats sont présentés sur les courbes de la figure 16 et le tableau 10.

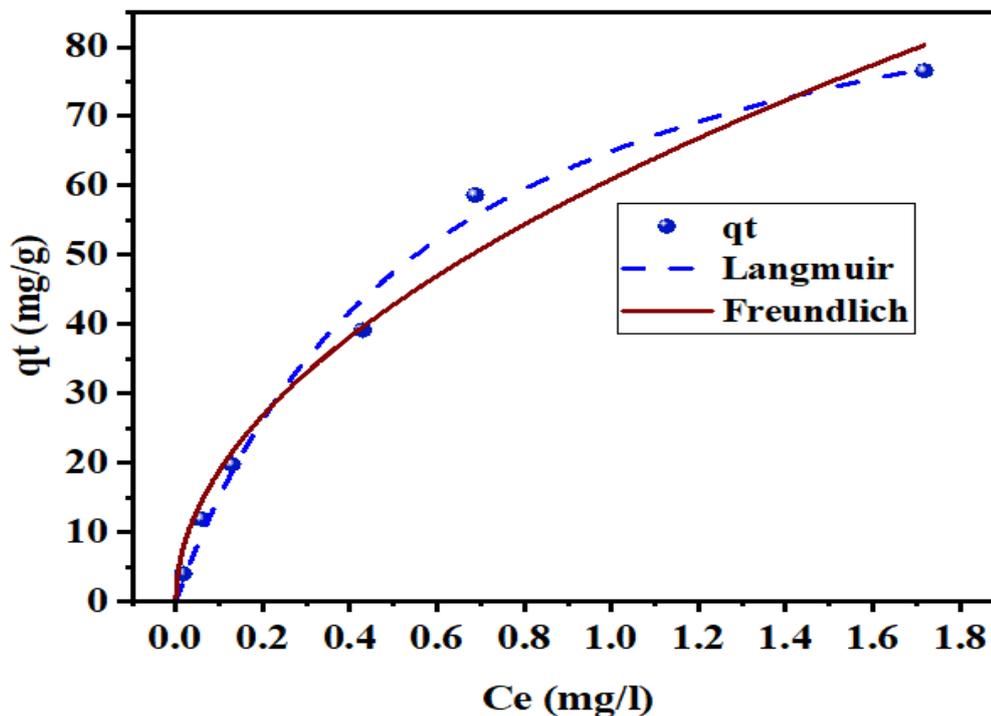


Figure 16 : Ajustement de l'isotherme des modèles de Langmuir et de Freundlich non linéaire des points expérimentaux avec la variation de la teneur initiale en CV

Tableau 10 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du Cristal Violet

Modèle	Langmuir $Q_e = (Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$				
Paramètres	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	RL	R^2	χ^2
Valeurs	102,92	1,712	0,0144-0,266	0,993	7,30
modèle	Freundlich $Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$				
Paramètres	KF (mg/g)/(mg/L) ^{1/n}	n	R^2	χ^2	
Valeurs	60,91	1,965	0,980	21,33	

Comme le montrent les résultats (Tableau 10), dans le processus d'adsorption du colorant CV par utilisation du CAC, les modèles d'isotherme de Langmuir ont une plus grande capacité à décrire les données d'équilibre (R^2 Langmuir = 0,993 > R^2 Freundlich = 0,98), ce qui montre que les surfaces hétérogènes et homogènes sont efficaces dans le processus d'adsorption. De même, les valeurs des paramètres n et RL déterminées en utilisant les modèles d'isotherme de Freundlich et de Langmuir ont montré que le processus d'adsorption utilisant le CAC est souhaitable et physique ($1/n$ et RL).

Il est important de signaler que :

- ❖ $1/n$ est l'intensité de l'adsorption ou l'hétérogénéité de la surface, indiquant la distribution relative de l'énergie et l'hétérogénéité des sites d'adsorption. Lorsque $1/n$ est compris entre 0 et 1 ($0 < 1/n < 1$), l'adsorption est favorable. Lorsque $1/n$ est supérieur à 1, l'adsorption est défavorable. Elle est irréversible lorsque $1/n = 1$. L'irréversibilité de l'isotherme peut être attribuée au fait que la concentration doit diminuer de manière extrême à une valeur basse avant la désorption des molécules adsorbées de la surface (Tran et al., 2017).
- ❖ RL , ce facteur de séparation est utilisé pour indiquer la nature de l'adsorption, qui peut être soit linéaire ($RL=1$), irréversible ($RL=0$), défavorable ($RL > 1$), ou favorable ($0 < RL < 1$) (Hall et al., 1966).

De ce fait, nos résultats (Tableau 10) enregistrent que : $n = 1,965$; $1/n = 0,509$ et que RL varie de **0,0144-0,266**. Donc, notre CAC conduit à une adsorption du CV favorable aussi bien pour les paramètres de Langmuir que celui de Freundlich.

Dans le même contexte, le paramètre K_f pour le processus d'adsorption du CV a été déterminé pour CAC à 60,91 mg/g (L/mg)^{1/n}, ce qui montre que le lien entre le colorant cationique CV et la surface du CAC est plus grand et plus fort (Hernández et al., 2018).

II.7 Effet de la variation de la masse du charbon

L'étude du paramètre de la dose d'adsorbant est un autre paramètre efficace dans le processus d'adsorption qui peut affecter l'efficacité et la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'effet de la dose d'adsorbant sur l'efficacité du colorant CV et la capacité d'adsorption a été étudié en utilisant le CAC dans une gamme de 0,2 à 2 g/L et les résultats sont présentés dans la Figure 17. Les résultats ont montré qu'avec l'augmentation de la dose d'adsorbant CAC de 0,2 à 2 g/L, l'efficacité d'adsorption a augmenté de 86,66 % à 97,88 %. L'augmentation de l'efficacité d'adsorption en augmentant la dose d'adsorbant peut être due à l'augmentation du nombre de

sites actifs insaturés et disponibles (Bonyadi et al., 2019 ; Foroutan et al., 2021).

Selon la Figure 17, la dose optimale d'adsorbant pour le CAC a été obtenue à 1,0 g/L. En contrepartie, on observe que la quantité d'adsorption diminue au fur et à la mesure de l'augmentation de la masse du CAC. Après la dose optimale d'adsorbant, l'efficacité du processus d'adsorption n'a pas changé de manière significative, ce qui peut être causé par divers facteurs tels que, la diminution de la concentration du colorant CV dans la solution aqueuse et le non-contact du colorant avec les sites actifs de l'adsorbant, les particules d'adsorbant se heurtant entre elles et réduisant la surface active (Noorimotlagh et al., 2019). De plus, selon les résultats de la Figure 17, il peut être mentionné qu'avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la capacité d'adsorption de l'adsorbant testé dans le processus d'adsorption du colorant CV a diminué. Ce qui peut être dû à la vacance des sites actifs de CAC à des doses élevées, car la concentration de CV est constante, mais le nombre de sites actifs a augmenté et tous les sites actifs de CAC n'ont pas été bien utilisés (Noorimotlagh et al., 2019; Foroutan et al., 2021).

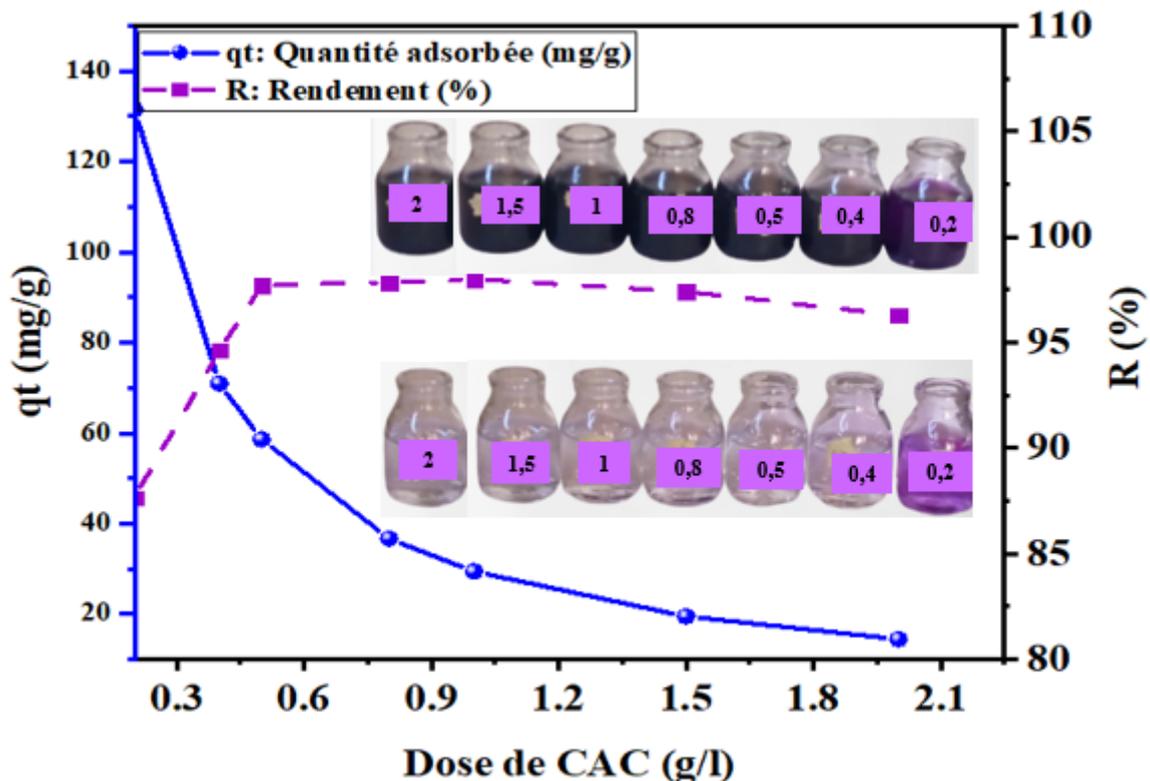


Figure 17 : Effet de la variation de la dose du CAC sur l'élimination du Cristal Violet ; [CV] =30 mg/l ; Temps de contact = 60 min

II.8 Conclusion

Suite à l'objectif de ce chapitre, nous pourrions conclure que le charbon actif testé d'origine agricole nommé Caroube et activé par le sérum (CAC) présente de très bons rendements d'élimination du Cristal Violet (colorant cationique) de l'ordre de 97,71 % pour un temps d'équilibre de 60 minutes.

L'étude de la cinétique a enregistré deux étapes distinctes : une rapide suivie par une autre lente. Le modèle pseudo premier ordre décrit favorablement le processus d'adsorption avec le CAC.

L'efficacité d'élimination du cristal violet par adsorption sur CAC est fortement influencée par le pH de la solution. Un pH légèrement supérieur au pH_{pzc} est le pH du traitement.

En ce qui concerne l'effet de la variation de la teneur initiale du CV, les résultats obtenus ont montré qu'il y a une diminution dans les rendements d'élimination suite à une sursaturation des sites actifs du CAC. La variation de la masse du CAC a enregistré une augmentation dans les rendements d'élimination jusqu'à un optimum de l'ordre de 1 g/l, puis une diminution est établie.

Références Bibliographique

- **Aboua, K. N., Yobouet, Y. A., Yao, K. B., Goné, D. L., Trokourey, A. (2015).** Investigation of dye adsorption onto activated carbon from the shells of Macoré fruit. *Journal of Environmental Management*, 156, 10-14.
- **Baharim, N. H., Sjahrir, F., Taib, R. M., Idris, N., Azmar, T., Daud, T. (2023)** Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution using Post-Treated Activation Biochar Derived from Banana Pseudo Stem. *Chemical Engineering Transactions*. 98. pp.45-50. <https://doi.org/10.3303/CET2398008>
- **Bonyadi, Z.; Kumar, P.S.; Foroutan, R.; Kafaei, R.; Arfaenia, H.; Farjadfard, S.; Ramavandi, B. (2019)** Ultrasonic-assisted synthesis of Populus alba activated carbon for water defluorination: Application for real wastewater. *Korean J. Chem. Eng.* 36, 1595–1603. <https://doi.org/10.1007/s11814-019-0373-0>.
- **Fabbricino, M., Pontoni, L. (2016).** Use of non-treated shrimp-shells for textile dye removal from wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4100-4106.
- **Foroutan, R.; Peighamardoust, S.J.; Peighamardoust, S.H.; Pateiro, M.; Lorenzo, J.M. (2021).** Adsorption of Crystal Violet Dye Using Activated Carbon of Lemon Wood and Activated Carbon/Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposite from Aqueous Solutions: A Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. *Molecules*, 26(8): 2241. <https://doi.org/10.3390/molecules26082241>.
- **Goswami, R., Dey, A. K. (2022).** Synthesis and application of treated activated carbon for cationic dye removal from modelled aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(11), 104290.
- **Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., (1966).** Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>.
- **Hashemian S., Ardakani M.K., Salehifar H., (2013)** Kinetics and thermodynamics of adsorption methylene blue onto tea waste/CuFe₂O₄ composite, *Amer. J. of Analyt. Chem.* 2013, 4, 1-7.
- **Hernández Rodríguez, M.; Yperman, J.; Carleer, R.; Maggen, J.; Daddi, D.; Gryglewicz, G.; Van der Bruggen, B.; Falcón Hernández, J.; Otero Calvis, A. (2018).** Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *J. Environ. Chem. Eng.* 6, 1161–1170.
- **Kumar S., Jain A., (2010)** Sorptive removal of crystal violet from aqueous solution using spent tea leaves: Part I. Optimization of sorption conditions & kinetics studies, *Acta Chim. Slov.* 57, 751-757.
- **Loulidi, I., Jabri, M., Amar, A., Kali, A., Alrashdi, A. A., Hadey, C., Ouchabi, M., Abdullah, P. S., Lgaz, H., Cho, Y., Boukhelifi, F. (2023)** Comparative Study on Adsorption of Crystal Violet and Chromium (VI) by Activated Carbon Derived from Spent Coffee Grounds. *Appl. Sci.* 2023, 13, 985. <https://doi.org/10.3390/app13020985>.

- **Mulla , B., Ioannou, K., Kotanidis, G., Ioannidis, I., Constantinides, G., Baker, M., Hinder, S., Mitterer , C., Pashalidis, I., Kostoglou, N., Rebholz, C. (2024).** Removal of Crystal Violet Dye from Aqueous Solutions through Adsorption onto Activated Carbon Fabrics. *Journal of Carbon Research*. 10, 19. <https://doi.org/10.3390/c10010019>
- **Noorimotlagh, Z.; Mirzaee, S.A.; Martinez, S.S.; Alavi, S.; Ahmadi, M.; Jaafarzadeh, N. (2019)** Adsorption of textile dye in activated carbons prepared from DVD and CD wastes modified with multi-wall carbon nanotubes: Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamic study. *Chem. Eng. Res. Des.* **2019**, 141, 290–301 <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.11.007>
- **Rammel R.S., Zatiti S.A., El-Jamal M.M.,(2011).** Biosorption of crystal violet by *Chaetophora Elegans* Algae, *J. the University of Chem. Technol. and Metall.* 2011, 46(3), 283-292.
- **Sadoq, M., Atlas H., Imame S., Kali A., Amar A., Loulidi I., Jabri M., Sadoq B-D, Ouchabi M., Abdullah P. S., & Boukhelifi, F. (2024).** Elimination of crystal violet from aqueous solution by adsorption on naturel polysaccharide: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and mechanism analysis. *Arabian Journal of Chemistry*.105453. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105453>.
- **Sahbaz, D. A., Dandil, S., Acikgoz , C. (2019)** Removal of crystal violet dye by a novel adsorbent derived from waste active sludge used in wastewater treatment. *Water Quality Research Journal*. 54 (4): pp. 299–308. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2019.049>.
- **Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. P. (2017).** Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, 120, 88-116.
- **Zhang, H., Wang, J., Zhou, B., Zhou, Y., Dai, Z., Zhou, Q., ... Luo, Y. (2018).** Enhanced adsorption of oxytetracycline to weathered microplastic polystyrene: Kinetics, isotherms and influencing factors. *Environmental Pollution*, 243, 1550-1557.
- **Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F. (2008).** Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal*

Conclusion Générale

Les colorants textiles sont largement utilisés dans diverses industries telles que l'imprimerie, l'alimentation, les cosmétiques et les produits cliniques. Cependant, une fois libérés dans l'environnement, ces colorants deviennent une source majeure de pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. Avec une production mondiale exosif, ces colorants peuvent présenter des caractéristiques toxiques et mutagènes. Leur élimination requiert souvent des traitements physico-chimiques et biologiques, bien que le traitement biologique soit considéré comme une alternative fiable. La contamination des eaux par les colorants synthétiques pose ainsi un double problème environnemental, tant sur le plan esthétique que toxicologique.

Le Cristal Violet (CV) est un exemple de colorant fréquemment utilisé dans l'industrie textile et cosmétique, dont la présence dans les eaux constitue un danger potentiel pour la santé humaine et l'environnement.

Dans ce contexte, cette étude vise à examiner l'effet synergique du pouvoir adsorbant du charbon actif commercial, notamment du charbon actif en poudre (CAP), dans l'élimination du colorant Cristal Violet dit aussi triphénylméthyle, des solutions synthétiques d'eau distillée.

Cette étude est structurée en deux parties distinctes :

- ❖ La première partie est une synthèse bibliographique, d'une part, offre une description générale des grandes familles chimiques des colorants, et d'autre part, expose la théorie du processus d'adsorption. Cette section aborde les différents types d'adsorption, leurs mécanismes ainsi que les modèles mathématiques qui gouvernent ce processus.
- ❖ La deuxième partie présente, analyse et interprète les résultats des essais expérimentaux menés dans le cadre de cette étude.

Les conclusions suivantes ont été déduites des résultats des essais réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée :

- L'effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant CV a été évalué de manière efficace, montrant une augmentation de la rétention maximale de l'ordre de 97,71%, cette rétention maximale étant atteinte après environ 60 minutes pour notre adsorbant CAC.

Conclusion générale

- La modélisation de la cinétique d'adsorption du CV sur CAC a montré que le modèle de la cinétique du pseudo-first ordre, avec des coefficients R^2 de **0,991** et une quantité d'adsorption calculée expérimentalement presque égale à celle du modèle PFO ($q_{\text{expcal}} = 58,63 \text{ mg/g} \approx q_{\text{mod}} = 58,71 \text{ mg/g}$) ; indiquant que le processus d'adsorption était de nature physique.
- L'étude de l'effet du pH a révélé une dépendance de l'adsorption du colorant CV par rapport au pH de la solution. Le pH du traitement est de l'ordre de 8.
- Les résultats concernant l'effet de la concentration initiale de CV indiquent que cette concentration influence significativement la décoloration, avec une décoloration plus lente à des concentrations plus élevées, comme anticipé.
- La modélisation des isothermes d'adsorption obtenues a montré que le modèle de Langmuir était le plus approprié pour décrire l'adsorption du colorant étudié sur le charbon actif, offrant une bonne corrélation par rapport aux modèles de Freundlich et de montrent ($R^2_{\text{adj}} > 0.9$).
- Il a été observé que l'augmentation de la masse de l'adsorbant entraîne une augmentation du rendement d'élimination du colorant jusqu'à un maximum. Puis une diminution est apparue, ce qui peut être dû selon certains chercheurs à des doses élevées, lorsque les sites actifs du CAC sont vacants, la concentration de CV reste constante, mais le nombre de sites actifs a augmenté et tous les sites actifs du CAC n'ont pas été pleinement utilisés.

Enfin, nous pouvons dire que le matériau adsorbant préparé à partir de la caroube de type agricole et activé par le sérum (CAC) s'avère extrêmement efficace pour l'élimination quasi totale du Cristal Violet, démontrant ainsi son potentiel significatif pour des applications de purification et de traitement des eaux.