

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA -Bejaïa -  
Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

### Mémoire de Master

Présenté par :

*M<sup>elle</sup> Adnanen saida*

*M<sup>elle</sup> Bentayeb Karima*

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyse*

*Thème :*

Etude cinétique et équilibre d'adsorption du noir  
eriochrome T, colorant anionique, sur un charbon actif  
commercial

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

BOUKEROUI	A Hamid	Président
AIT BRAHAM	Leila	Examinatrice
BOUROUINA	Mustapha	Encadreur

**2014-2015**



*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Génie des procédés à l'université A.MIRA de Bejaia.*

*Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre promoteur Monsieur BOUROUINA Mustapha, professeur à l'université A.MIRA de Bejaia, qui nous a encadrés tout au long de la réalisation de notre mémoire. Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils, des encouragements qu'il nous a transmis pendant nos études de master. Plus particulièrement, nous le remercions pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse, son aide et son écoute permanent.*

*Nous remercions sincèrement Monsieur BOUKEROUI A. Hamid, professeur à l'université A.MIRA de Bejaia pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail en acceptant de l'examiner. Nous remercions également Madame AIT BRAHAM Leila, enseignante à l'université A.MIRA de Bejaia, pour avoir accepté de juger ce travail et participer au jury de soutenance de ce mémoire.*

*Nous aimerions également remercier Mademoiselle HAMOUMA Wezna, doctorante à l'université A.MIRA de Bejaia, pour son aide permanent.*

*Nous adressons aussi nos remerciements à tous nos amis, pour leur soutien et encouragements.*

*Nous remercions nos familles qui nous encouragent pendant les périodes les plus dures. Ainsi que, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.*



**Karima et Saida**



*Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :*

*À ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force,  
de courage et de motivation et qui n'a jamais cessé d'inonder  
ma soif de tendresse, d'amour et de compréhension.*

*À mon père qui a tout fait pour que je trouve le chemin de  
ma vie.*

*À toute ma famille.*

*À mes meilleures amies.*

*À tous mes amis.*

*À tous mes collègues.*

**Saida**

# Sommaire

## Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction ..... 1

## Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I-1 Introduction..... 3

I-2 définition de l'adsorption..... 3

I-2-1 Adsorption physique ou physisorption..... 3

I-2-2 Adsorption chimique ou chimisorption..... 4

I-3 Mécanisme d'adsorption ..... 5

I-4 Facteurs influents sur l'adsorption ..... 6

I-4-1 La température ..... 6

I-4-2 Agitation..... 6

I-4-3 pH..... 6

I-4-4 La surface spécifique..... 6

I-4-5 masse d'adsorbant ..... 6

I-4-6 Nature des groupements fonctionnels..... 7

I-4-7 Solubilité de l'adsorbat..... 7

I-4-8 Polarité..... 7

I-4-9 Structure moléculaire de l'adsorbat..... 7

I-4-10 Masse molaire de l'adsorbat.....	7
I-5 les équilibres d'adsorption.....	7
I-5-1 Classification d'isotherme d'adsorption.....	8
a- classification de Giles.....	8
b- Classification de l'UIPAC.....	9
I-5-2 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	10
I-5-2-1 Modèle de Langmuir.....	10
I-5-2-2 Modèle de Freundlich.....	11
I-5-2-3 Modèle de Tempkin.....	12
I-5-2-4 Isotherm B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER).....	13
I-5-2-5 Modèle de Dubnin-Radushkevich.....	14
I-6 Cinétique d'adsorption.....	15
I-6-1 Modèle de pseudo-premier ordre.....	15
I-6-2 Modèle du pseudo-second-ordre.....	15.
I-6-3 Modèle de diffusion intra-particulaire.....	16.
I-7 Thermodynamique d'adsorption.....	16
I-8 Conclusion.....	17

## Chapitre II : Les adsorbants

II-1 Introduction.....	18
II-2 Adsorbants.....	18
II-2-1 Définition de l'adsorbant.....	18
II-2-2 Structure de l'adsorbant.....	18
II-2-3 Principaux types d'adsorbants.....	19
II-2-3-1 Charbon actif.....	19

• Définition.....	19
II-2-3-1-1 composition des charbons.....	20
• Matière organique.....	20
• Matière minérale.....	20.
• Teneur en eau.....	20.
• Phase gazeuse.....	21
II-2-3-1-2 Fabrication du charbon actif.....	21
• Carbonisation.....	22
• Activation.....	22
II-2-3-1-3 Différents formes du charbon actif.....	23
• Charbon actif extrudé.....	23
• charbon actif en poudre.....	23
• charbon actif en grain.....	23
II-2-3-1-4 Propriété physique et chimique.....	23
a- Propriété physique.....	23
b- Propriété chimique.....	24
II-2-3-1-5 Utilisation du charbon actif.....	24
II-2-3-2 Adsorbons alternatifs.....	25
II-2-3-2-1 Adsorbons alternatifs bon marché.....	25
- Déchets agricoles solides.....	25
-Déchets ou sous-produit industriel.....	25
II-2-3-2-2 Matériaux naturels.....	26
Biologique.....	26
a- La tourbe.....	26
b- La chitine et le chitosane.....	26
II-3-2-2 Minéraux.....	27
a- Argile .....	28
b- Zéolithes .....	28
c- Gel de silice .....	28

d- Alumine et Bauxite.....	28
II-2-3-3 Adsorbants organiques.....	28
II.3. Conclusion.....	28

### Chapitre III : Les colorants

II-1 Introduction.....	30
II-2 Classification des colorants.....	30
II-2-1 La classification chimique.....	30
II-2-1-1 Les colorants azoïques.....	31
II-2-1-2 Les colorants anthraquinoniques.....	31
II-2-1-3 Les colorants triphénylméthanes.....	31
II-2-1-4 Les colorants xanthènes.....	32
II-2-1-5 colorants indigoides.....	32
II-2-1-6 colorants au soufre.....	33
II-2-2 Classification selon la méthode d'application.....	33
II-2-2-1 Les colorants acides ou anioniques.....	33
II-2-2-2 Les colorants basiques ou cationiques.....	33
II-2-2-3 Les colorants de cuve.....	34
II-2-2-4 Les colorants réactifs.....	34
II-2-2-5 Les colorants directs.....	34
II-2-2-6 Les colorants à mordant.....	34
II-2-2-7 Les colorants dispersés.....	35
II-3 Utilisation des colorants :.....	35
II-4 Toxicité des colorants de rejets industriels.....	35
II-5 Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées.....	36
II-5-1 Le traitement chimique.....	36



II-5-2 Traitement physique .....	36
II-5-3 Le traitement biologique .....	36

## Chapitre IV : Matériels et méthodes

IV-1. Introduction .....	37
IV-2. Matériel et méthode .....	37
IV-2-1. matériéle utilisé .....	37
IV-2-2. Produits chimique.....	37
IV-3. Dispositifs expérimental .....	38
IV-3-1. Les techniques et les appareils utilisés.....	38
IV-3-1-1. Spectrophotomètre d'adsorption UV-VIS .....	38
IV.3.1.2. Spectroscopie infraroug.....	39
IV.4. Protocole expérimental .....	39
IV-4-1. Préparation des solutions .....	40
IV-4-2. Déroulement des expériences d'adsorption .....	40
IV-4-3. Détermination du point isoélectrique .....	41
IV-4-4. Calcul de la quantité adsorbée ( $q_t$ ).....	41
IV-4-5. Détermination du taux d'élimination du colorant .....	41
IV-5. Caractérisation structurale et physique du C.A.C .....	42
IV-5.1. densité réelle (masse volumique).....	42
IV-5.2. Masse volumique apparente.....	42
IV-5.3. Volume poreux totale (V.P.T).....	43
IV-5.4. Taux d'humidité .....	43
IV-5-5. Taux de cendres.....	44

## Chapitre V : Résultats et discussions

V-1 Introduction.....	45
V-2 Analyse par spectrophotométrie UV-visible.....	45
V-3 Le point isoélectrique du C.A.C.....	46
V-4 Résultat de la spectroscopie infra-rouge.....	47
V-5 Caractérisation du C.A.C.....	48
V-6.Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de colorant .....	49
V-6-1.L'influence de temps de contact et de la concentration initiale du NET.....	49
V-6-4.Influence de la masse d'adsorbants .....	51
V-6-3.Effet de la vitesse d'agitation: .....	52
V-6-2.Influence du pH .....	53
V-6-5.Influence de la température.....	55
V-7.Isotherme d'adsorption .....	56
V-7-1.Type d'isotherme .....	56
V-7-2.Modélisation des isothermes d'adsorption .....	56
V-8 Modélisation de la cinétiques d'adsorption .....	59
V-8-1. Modèle Cinétique de pseudo premier-ordre .....	59
V-8-2. Modèle Cinétique de pseudo-second ordre.....	60
V-8-3. modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	62
V-9. Les paramètres thermodynamique .....	64
V-10 Conclusion.....	65
Conclusion.....	67

Bibliographie

Annexe



# *Liste des abréviations*

## ➤ SYMBOLES LATINS

A	facteur d'Arrhenius
Abs	Absorbance
B <sub>D-R</sub>	constante de Dubnin-Radushkevich
B <sub>T</sub>	constante de Temkin
C <sub>0</sub>	concentration initial du colorant (mg/L)
C <sub>e</sub>	concentration à l'équilibre (mg/L)
C <sub>t</sub>	concentration du colorant à l'instant t (mg/g)
E	énergie d'adsorption (kJ.mol <sup>-1</sup> )
E <sub>a</sub>	énergie d'activation (kJ.mol <sup>-1</sup> )
K <sub>1</sub>	constante de vitesse du modèle de 1 <sup>er</sup> ordre (min <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub>	constante de vitesse du modèle de 2 <sup>eme</sup> ordre (min <sup>-1</sup> )
K <sub>d</sub>	constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (min <sup>-1</sup> )
K <sub>F</sub>	constante de Freundlich (mg <sup>1-(1/n)</sup> l <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
K <sub>L</sub>	constante de Langmuir (L/g)
K <sub>T</sub>	constante de Temkin (L.mg <sup>-1</sup> )
m	masse d'adsorbant (g)
n <sub>f</sub>	coefficient de Freundlich
q <sub>e</sub>	quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q <sub>max</sub>	quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q <sub>s</sub>	constante de Dubnin-Radushkevich
q <sub>t</sub>	quantité du colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
R	constantes des gaz parfaits (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
R <sup>2</sup>	coefficient de corrélation
R <sub>L</sub>	facteur de séparation ou paramètre d'équilibre

t	temps (min)
$t^{0.5}$	temps de demi-adsorption
Taux%	taux d'élimination du colorant
T	température (°C)
V	volume (L)
$\rho$	densité (g/mL)
H	taux d'humidité(%)
I	Intercepte

➤ **SYMBOLES GRECS**

$\Delta H^\circ$	enthalpie standard (J. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta G^\circ$	énergie libre standard (J. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S^\circ$	entropie standard (J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\varepsilon$	constante de Polanyi
$\lambda$	longueur d'onde (nm)

➤ **ABRÉVIATIONS**

$\Delta q$	déviatiion standard normalisée
BET	Brunauer, Emmet et Teller
IUPAC	Union International de la Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
V.P.T	volume poreux total ( <b>cm<sup>3</sup>/g</b> )
PI	point isoélectrique
NET	noir eriochrome T
C.A.C	Charbon actif commercial
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

---

**Chapitre I : Généralités sur l'adsorption****Tableau I.1** : caractéristique des deux types d'adsorption.....5**Chapitre III : Les colorants****Tableau II.1** : Principaux chromophores et auxochromes.....30.**Chapitre IV : Résultats et discussions****Tableau IV.1:**Bandes infrarouges observées dans les spectres FTIR de C.A.C.....48**Tableau IV.2:**Caractérisation du charbon actif commerciale.....48**Tableau IV.3:**Représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....57**Tableau IV.4** : Les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.....60**Tableau IV.5** : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre....61**Tableau IV.6:**Lesvaleurs des paramètres du modèle diffusion intra-particulaire.....62**Tableau IV.7** : Les paramètres thermodynamique.....65

**Chapitre I : Généralités sur l'adsorption**

**Figure I-1:** Le phénomène d'adsorption.....4  
**FigureI-2 :**Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbatau sein d'un grain.....5  
**Figure I.3 :** Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.....8  
**Figure.I.4 :**les six types d'isothermes selon la classificationd'IUPAC.....10

**Chapitre II : Les adsorbants**

**Figure II-1 :**Structure d'un adsorbant.....19  
**FigureII.2 :** Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure.....19  
**Figure II-3 :**Les étapes de fabrication du charbon actif ..... 21  
**Figure.II.5 :**Groupes de surface du charbon actif.....24  
**Figure. II.6.**Structure chimique de la chitine et le chitosane..... .27

**Chapitre III : Les colorants**

**Figure III-1 :**La moléculeazoïque.....31  
**Figure III-2 :**La molécule anthraquinone.....31  
**FigureIII-3 :** La molécule triphénylméthane .....32  
**Figure III-4 :** La molécule xanthène..... ..32  
**Figure III-5 :** Structure de l'indigo.....33.  
**Figure III-6 :**Comportement du colorant à mordant en présence du textile.....34

**Chapitre IV : Matériels et méthodes**

**Figure IV-1:** Formule chimique du Noir Eriochrome T.....38  
**Figure IV-2 :** Schéma descriptif d'une expérience d'adsorption.....40.

**Chapitre V : Résultats et discussions**

**Figure.V.1 :** Spectre UV-visible du noir d'eriochrome à différents pH (C =150mg/L).....45  
**Figure. V.2 :** Détermination du point isoélectrique du C.A.C.....46  
**Figure. V.3 :** spectre de FTIR du charbon actif commercial.....47.

## Liste des figures

---

<b>Figure V.4.</b> Evolution de la quantité adsorbée de NET par le C.A.C en fonction de temps de contact.....	49
<b>Figure V.5 :</b> Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre.....	50
<b>Figure V.6:</b> Evolution de la masse de C.A.C en fonction de temps de contact.....	51.
<b>Figure V.7:</b> Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse du C.A.C.....	51
<b>Figure V.8 :</b> Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de NET sur C.A.C.....	52.
<b>Figure V.9 :</b> Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.....	53...
<b>Figure V.10 :</b> Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction du PH à l'équilibre.....	54.
<b>Figure. V.11.</b> Evolution de la quantité équivalente et du Taux d'adsorption en fonction de la température.....	55
<b>Figure V.12:</b> Isotherme d'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur le C.A.C.....	56
<b>Figure V.13 :</b> Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur le C.A.C avec celle obtenue expérimentalement.....	58
<b>Figure.V.14.</b> le tacé de Bt en fonction de temps.....	64...



# Introduction

## **Introduction générale :**

La croissance de l'activité industrielle représente une source de pollution très importante. De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs de produits chimiques organiques et inorganiques (solubles ou pigmentaires).

Les rejets industriels de polluants dans la nature, sous différents états : gazeux, solides et liquides, sans aucun traitement préalable contribue à la pollution de l'environnement tant sur la santé humaine, mais aussi sur la faune et la flore également.

Les colorants sont des polluants très répandus, une fois dissous dans l'eau, ils sont difficiles à éliminer. La majorité des colorants utilisés sont des produits de synthèse, de structure moléculaire souvent complexe, ce qui les rend stables et difficiles à dégrader.

Ainsi, la mise en place de moyens de traitement adaptés à ce type de pollution s'avère nécessaire afin de réduire son impact sur l'écosystème.

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange ionique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption ... Cette dernière est la technique la plus employée, pour éliminer les colorants. C'est une technique efficace, de mise en œuvre simple et peu coûteuse.

Plusieurs types d'adsorbants sont développés et utilisés dans le procédé d'adsorption des polluants tant organiques que minéraux ; argiles, zéolites, alumines activées et le charbon actif... Toutefois, le charbon actif demeure le plus utilisé malgré son prix élevé.

Dans le cadre de la dépollution d'effluents colorés, nous avons décidé de tester l'efficacité de rétention d'un colorant anionique modèle, le noir d'eriochrome T NET, sur un charbon actif commercial CAC.

Cette étude se décompose en deux parties organisées comme suit :

La première partie de ce travail concerne une recherche bibliographique sur la problématique étudiée. Dans le premier chapitre, nous commençons par introduire le phénomène d'adsorption sous ces différents aspects. Dans le deuxième, nous avons décrit les adsorbants et leurs caractéristiques physicochimiques et en particuliers le charbon actif. Nous terminons par le chapitre trois dans lequel est présentée une étude bibliographique relative aux différentes classes de colorants.

Dans la deuxième partie, expérimentale, nous présentons le matériel utilisé, ainsi que les méthodes et le mode de préparation des solutions et de caractérisation de CAC. Nous

avons commencé par étudier l'effet de certains paramètres important ayant une influence sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en l'occurrence, la concentration initiale en colorant, la masse de CAC, la vitesse d'agitation, le pH du milieu aqueux et la température. Aussi, nous avons étudié la cinétique, les isothermes et la thermodynamique du procédé d'adsorption du NET sur le CAC ainsi Dans le dernier chapitre, nous tentons d'interpréter les résultats issus de ces expériences après avoir optimisé les paramètres opératoires. Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

# **Chapitre I**

# **Généralités sur l'adsorption**

## **I.1 Introduction :**

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [1]. Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés.

## **I.2 Définition de l'adsorption :**

L'adsorption est un phénomène d'interface pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide, le phénomène est général pour les surfaces [2]. Selon Weber : « tout solide est un adsorbant potentiel ».

Le phénomène de base mis en jeu est un transfert de matière de la phase aqueuse vers la surface solide à laquelle le composé organique ou minéral a tendance à se lier. L'énergie de liaison est matérialisée par la chaleur d'adsorption propre au système considéré.

On distingue deux types d'adsorption selon leur nature.

### **I.2.1. L'adsorption physique ou physisorption :**

L'adsorption physique ou adsorption de Van Der Waals est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celles de la substance adsorbée [3].

Si les forces intermoléculaires fluide- solide sont supérieures à celles qui existent entre les molécules du fluide lui-même, il pourra y avoir condensation à la surface du solide même si la pression du gaz est inférieure à sa tension de vapeur à la température opératoire.

Cette condensation libère une quantité de chaleur un peu plus grande que la chaleur de liquéfaction normale du soluté mais du même ordre de grandeur. La substance adsorbée ne pénètre pas dans le réseau cristallin mais elle reste à la surface du solide. Toutefois, si le solide est poreux et contient de nombreuses capillarités, la substance adsorbée peut pénétrer dans les interstices.

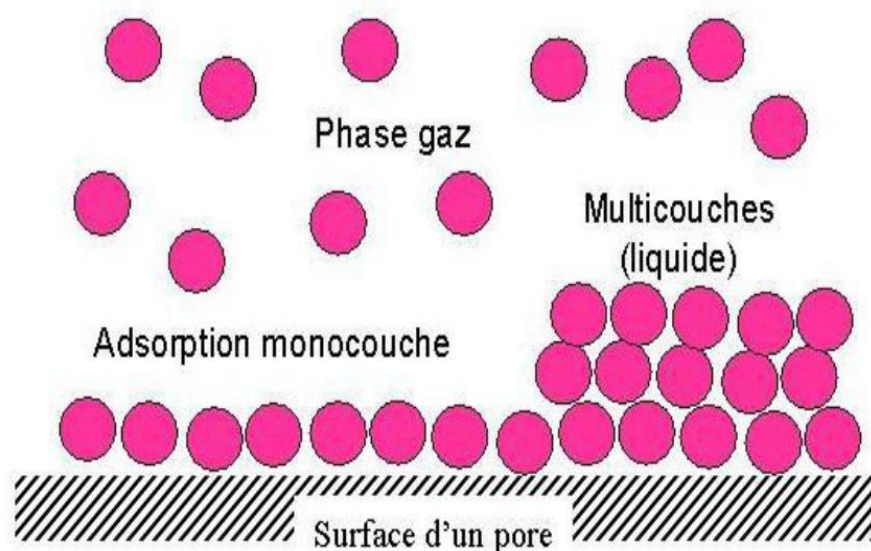
La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [4].

### I.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption :

L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation.

L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée. Les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaires [5]. L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans les relations avec la catalyse [6].



**Figure I.1 : phénomène d'adsorption [7].**

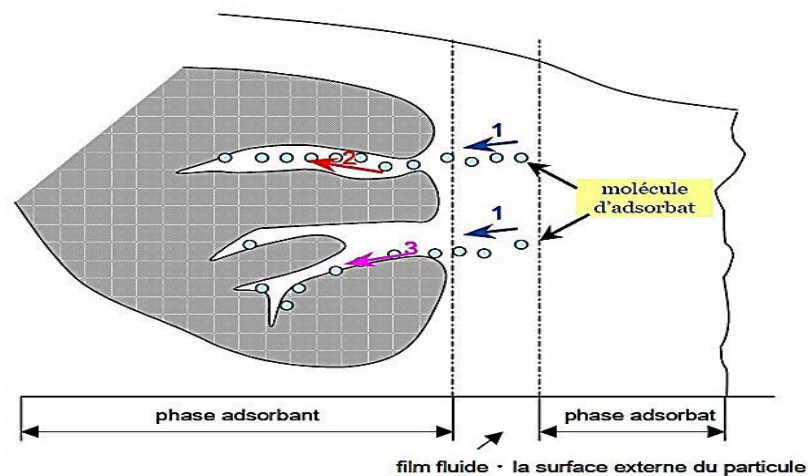
Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau I.1 [8, 9- 10].

**Tableau I.1** : caractéristique des deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole
température de processus	inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
nature de liaison	physique (Van Der Waals)	Chimique
désorption	plus ou moins parfaite	Difficile
énergie d'activation	non appréciable	peut être mise en jeu
cinétique	très rapide	Lente
état de surface	formation de multicouches	conduit tout ou plus à une monocouche

### I.3 Mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. (La figure I.2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de soluté susceptibles d'interagir avec le solide [11].

**Figure I.2** : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [12].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

#### **I.4. Facteurs influents l'adsorption :**

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre des facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs suivants :

- **La température :**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevée (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température de processus dès le départ [13].

- **Agitation :**

Les conditions d'agitation sont également importantes car elles peuvent avoir une influence sur la distribution des molécules de colorant dans la solution. L'agitation doit permettre d'obtenir une bonne homogénéisation de la suspension de façon, notamment, à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. En général, la vitesse d'agitation joue un rôle sur le processus diffusionnel cinétique et n'a aucune influence sur les capacités de fixation [14].

- **pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [15].

- **La surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [16]. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [13].

- **Masse de l'adsorbant :**

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée sur de nombreux systèmes. Il faut cependant prendre certaines précautions en interprétant ces études, car l'influence de la masse est également fonction de la porosité du substrat. Afin de caractériser au mieux l'influence de la masse sur l'adsorption, il faut alors étudier l'adsorption d'un adsorbant sur un substrat non poreux [16,17].



- **Nature des groupements fonctionnels :**

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [13].

- **Solubilité de l'adsorbat :**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

- **Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [3].

- **Structure moléculaire de l'adsorbat :**

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

- **Masse moléculaire de l'adsorbat :**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc la probabilité d'être adsorbées est plus grande [13].

### **I.5. Les équilibre d'adsorption :**

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant ( $q_e$ ) en fonction de la concentration restante dans la solution ( $C_e$ ) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

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

Où :

- $V$  : volume de la solution (l).
- $C_0$  : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- $C_e$  : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- $m$  : masse de l'adsorbant (g).

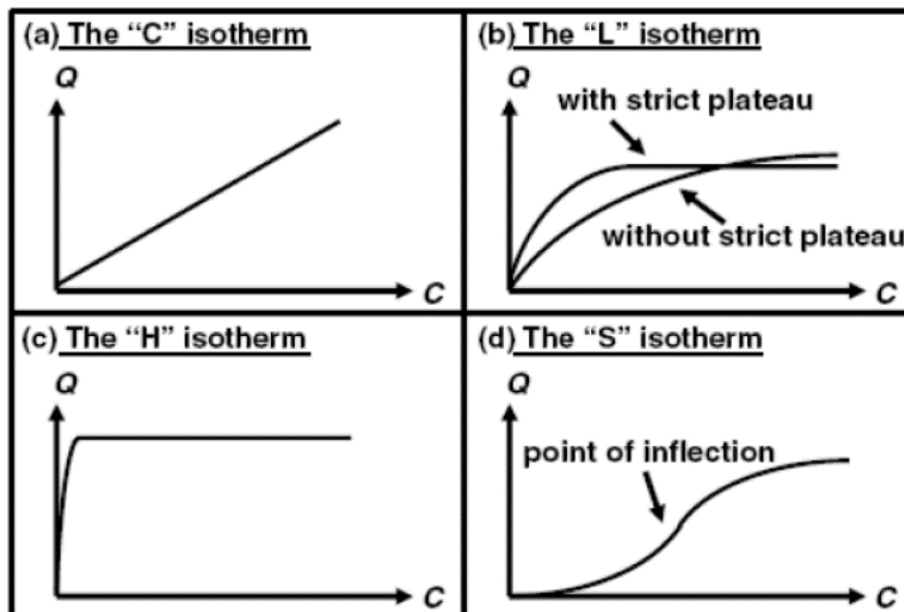
L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbant - adsorbant étudié [18].

### I.5.1. Classification d'isotherme d'adsorption :

On distingue deux classifications :

#### a. classification de Giles :

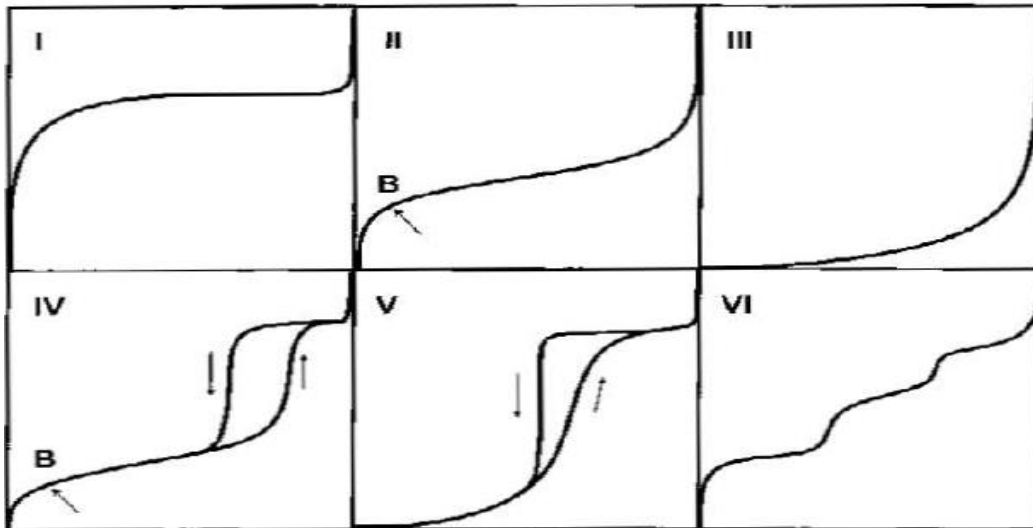
- **classe S** : les isothermes de classe **S** indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [19].
- **classe L** : les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression de l'adsorption [11].
- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [5].
- **Classe C** : les isothermes de classe **C** présentent une linéarité à faibles concentrations. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y'a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [11].



**Figure I.3** : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

**b. Classification de l'IUPAC :**

- Les isothermes de **type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de **type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un **type I** et une isotherme de **type II** (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche de surface externe).
- Les isothermes de **type III** Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- Les isothermes de **type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de **type II** (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de **type IV** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.
- Les isothermes de **type V** reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [20].
- Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène [21].



**Figure I.4** : les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

### I.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbé dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

#### I.5.2.1. Le modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous [22] :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation d'isotherme de Langmuir est écrite sous la forme suivante [23] :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.2})$$

$q_e$  : quantité de soluté absorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_{\max}$ : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono- moléculaire (mg/g) ;

$C_e$  : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/g) ;

$K_L$ : Constante de Langmuir (L/mg).

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport  $R_L$  [24,25] en fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{I.3})$$

$R_L$ : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption.

Si :

- $0 < R_L < 1$  indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$  l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$  adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$  adsorption irréversible [26, 27].

La représentation d'isotherme sous sa forme linéaire en portant  $\frac{C_e}{q_e}$  en fonction de  $C_e$  [23].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} \times C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} \quad (\text{I.4})$$

### I.5.2.2. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [24] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{I.5})$$

Où :

$n$  : Constante caractéristique du couple adsorbat/adsorbant ;

$C_e$  : Concentration à l'équilibre en (mg/L) ;

$K_F$ : Constante de Freundlich.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés.

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

$$\text{Log}(q_e) = \text{log}(K_F) + \frac{1}{n} \text{log}(C_e) \quad (\text{I.6})$$

La représentation graphique de  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{log}(C_e)$  permet d'accéder aux constantes  $K_F$  et  $n$  [28].

La valeur de  $1/n$  représente l'intensité d'adsorption, qui s'informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [29] :

- Isotherme est linéaire de type C :  $\frac{1}{n_F} = 1$  ;
- Isotherme est convexe de type S :  $\frac{1}{n_F} > 1$  et l'adsorption est défavorable ;
- Isotherme concave de type L :  $\frac{1}{n_F} < 1$  et l'adsorption est favorable ;
- Isotherme de type H :  $\frac{1}{n_F} \ll 1$ .

### I.5.2.3. Le modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement.

Cette linéarité peut être due à [22] :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{I.7})$$

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

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I.8})$$

Avec :

R : La constante des gaz parfaits (8,31 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).

T : La température absolue (K).

K<sub>T</sub> : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg<sup>-1</sup>).

B<sub>T</sub> : Constante liée à la chaleur d'adsorption qui est égale à :

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.9})$$

En traçant  $q_e = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer B<sub>T</sub> [30] .

#### I.5.2.4. Isotherme B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER) :

La théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET) est une extension de la loi de Langmuir (adsorption d'une monocouche) ; elle repose sur l'adsorption physique en multicouches [31].

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

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [32]

Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (K-1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (\text{I.10})$$

Où :

q<sub>e</sub> : La capacité de rétention au temps t ;

q<sub>m</sub> : La capacité de rétention monomoléculaire ;

$C_t$  : La concentration au temps  $t$  ;

$C_0$  : La concentration initiale ;

$K$  : Constante d'adsorption de BET.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left[ \frac{C}{C_0} \right] \quad (\text{I.11})$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux [33].

#### I.5.2.5 : Isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) :

Le modèle d'isotherme de D-R est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne d'énergie sur une surface hétérogène. Le modèle d'isotherme de D-R exprimé par l'équation suivante [34] :

$$\ln q_e = \ln q_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{I.12})$$

Où,  $q_e$  est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $q_{D-R}$  la capacité théorique d'adsorption (mg/g),  $\beta$  est la constante de l'énergie d'adsorption et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi, qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I.13})$$

La constante d'énergie d'adsorption  $E$  est calculée comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta_{D-R}}} \quad (\text{I.14})$$

Selon la valeur de  $E$ , on distingue deux cas [35] :

- Si  $8 < E < 16$  (KJ /mol), le processus d'adsorption est chimique.
- Si  $E < 8$  KJ/mol, le processus d'adsorption est physique.



**I.6 : Cinétique d'adsorption :**

La cinétique d'adsorption permet d'identifier le type de mécanisme d'adsorption dans un système donné. Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement de cinétique d'adsorption [36].

**I.6.1 : Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :**

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [37]. L'équation de pseudo-premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (1898) qui s'écrit comme suit [38] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.15})$$

Où :  $q_e$  et  $q_t$  Sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse du pseudo- premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I.16) entre 0 et  $t$ , conduit à l'équation linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{I.16})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du pseudo- premier ordre  $K_1$ .

**I.6.2 : Modèle cinétique du pseudo- second ordre :**

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [39]. Le modèle du pseudo-second ordre (I.17) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.17})$$

Où :  $K_2$  est constante de vitesse du pseudo- second ordre ( $\text{g} \cdot (\text{mg})^{-1} \cdot (\text{min})^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (I.18) entre 0 et t conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{I.18})$$

Et s'écrit sous la forme linéarisée suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.19})$$

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  sont déterminés graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps [40].

### I.6.3 : Modèle de diffusion intra-particulaire (ou diffusion interne) :

Le modèle de diffusion d'intra-particule (DIP) est utilisé pour identifier le mécanisme appliqué dans le processus d'adsorption. La diffusion d'intra-particule est décrite par l'équation suivante [41].

$$q_t = K_d \times \sqrt{t} + I \quad (\text{I.20})$$

Avec :

$K_d$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

$I$  : constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_d$

### I.7 : Thermodynamique d'adsorption :

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  peut être liée au coefficient de distribution ( $K_d$ ) de l'adsorbat à l'intérieure des pores de l'adsorbant par l'équation suivante [42, 43] :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln K_d \quad (\text{I.21})$$

A l'équilibre on a :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{I.22})$$

D'où :

$$\ln K_d = -\Delta G^0 / RT \quad (\text{I.23})$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique, des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{I.24})$$

On calcule  $\Delta S^0$  par l'équation ci-dessous :

$$\Delta S^0 = -\frac{\Delta G^0 - \Delta H^0}{T} \quad (\text{I.25})$$

En remplaçant la valeur de  $\Delta G^0$  de l'équation (I.24) dans l'équation (I.25), nous obtenons l'équation suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (\text{I.26})$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I.27})$$

L'étude thermodynamique est représentée par la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

### I.8. Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes [44].

# **Chapitre III**

## **Les colorants**

### II.1. Introduction :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité.

Les adsorbants industriels les plus courants sont : les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice, les argiles activées (ou terres décolorantes) et les alumines activées [45].

### II.2. Adsorbants :

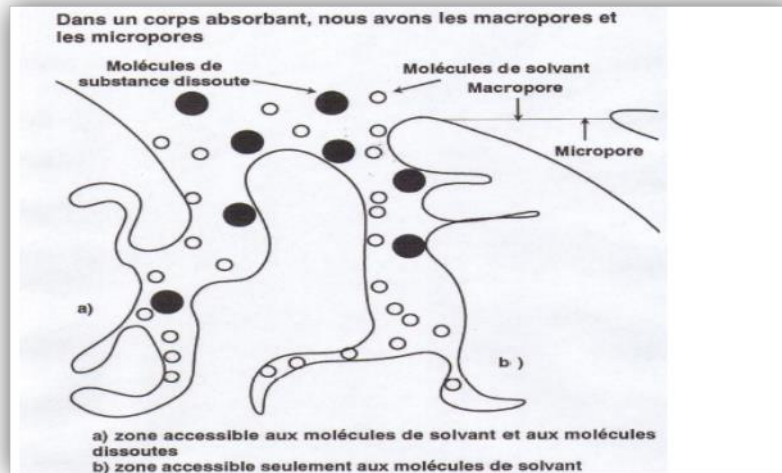
#### II.2.1. Définition de l'adsorbant :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Généralement, les adsorbants permettent de séparer des composants d'un mélange en retenant plus ou moins ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange.

Les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , atteignant même quelques milliers de  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [46].

#### II.2.2. Structure de l'adsorbant :

Elle joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. Ce qui fait alors augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux [47].



**Figure.II.1.Structure d'un adsorbant**

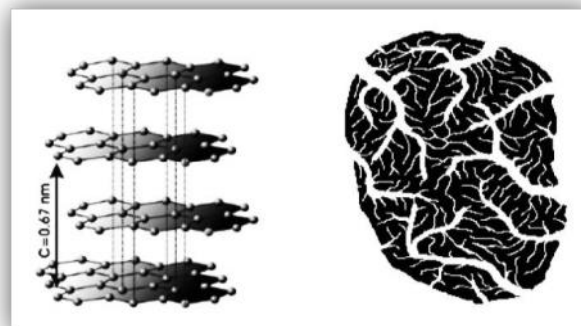
### II.2.3. Principaux types d'adsorbants :

#### II.2.3.1. Charbon actif :

Les charbons actifs sont des matériaux adsorbants carbonés qui présentent diverses caractéristiques texturales et chimiques. Les caractéristiques du charbon actif dépendent du matériau précurseur utilisé et également de son mode d'élaboration, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisé.

- **Définition :**

Le charbon actif est une dénomination généralement utilisée pour caractériser des matériaux inertes à structure carbonée possédant une surface spécifique très développée et un haut degré de porosité. Ce sont des carbones que l'on a activés afin d'accroître leur pouvoir adsorbant [48].



**Figure II.2** Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure [49]

### II.2.3.1.1. Composition des charbons :

Le charbon est un terme générique qui désigne un ensemble de combustibles solides de compositions très variées d'origine végétale. Ces combustibles ont en commun quatre composants en proportion variable : une matière carbonée, une phase minérale, une phase aqueuse et une phase gazeuse.

- **Matière organique :**

Le charbon a été formé à partir d'éléments végétaux, majoritairement de la cellulose, de la lignine et des protéines [50]. Ces composants se sont cristallisés au fur à mesure du temps et des conditions géologiques appliquées. De part cette origine, la matière organique du charbon peut être qualifiée de solide polymère vitreux [51] composé de longues macromolécules polycycliques et hétérocycliques.

- **Matière minérale :**

Les éléments inorganiques sont généralement en proportion mineurs dans le charbon. Cependant, ils peuvent avoir une influence sur l'interaction entre le CO<sub>2</sub> et le charbon pur. Cette influence est encore assez méconnue à ce jour. Les matières minérales (après combustion du charbon, constituent les cendres) peuvent être de deux types.

D'une part, elles peuvent être internes à la matière organique. Il faut alors distinguer les matières de constitution, c'est-à-dire présentes dans les tissus végétaux d'origine et les matières minérales de dépôt provenant de squelettes d'animaux et autres sédiments déposés au cours de la formation du charbon. D'autre part, elles peuvent être externes et provenir d'intercalaires rocheux dans les veines de charbon [52].

- **Teneur en eau :**

L'eau contenue dans le charbon est de deux types. Elle peut être externe (superficielle) pour l'eau se trouvant à l'extérieur des grains de charbon sous forme d'un film adhérent aux grains par les forces de tension superficielle. Sous cette forme, l'eau est présente en quantité très variable. Elle peut se présenter aussi sous forme interne (hygroscopique ou de rétention) se référant à l'eau retenue dans la porosité des grains de charbon par les forces d'adsorption (0,01 à 0,04 %) [53].

- **Phase gazeuse :**

Lors de la fermentation de la matière organique, une quantité très importante de gaz est créée. Celui-ci est composé essentiellement de  $\text{CH}_4$ , cependant, on peut trouver en teneurs variables du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{N}_2$ , du  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc. Au cours de l'évolution des charbons, le gaz s'échappe peu à peu mais dans la plupart des gisements, une partie de ce gaz reste piégée dans le charbon [54].

### II.2.3.1.2. fabrication du charbon actif :

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (figure II.3). La matière première une fois lavée et séchée elle est envoyée vers section broyage puis tamisage d'où deux fractions distinctes sont obtenues selon leur granulométrie ; fraction en poudre et fraction en granulés ; ensuite elle subit un traitement de carbonisation et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif.

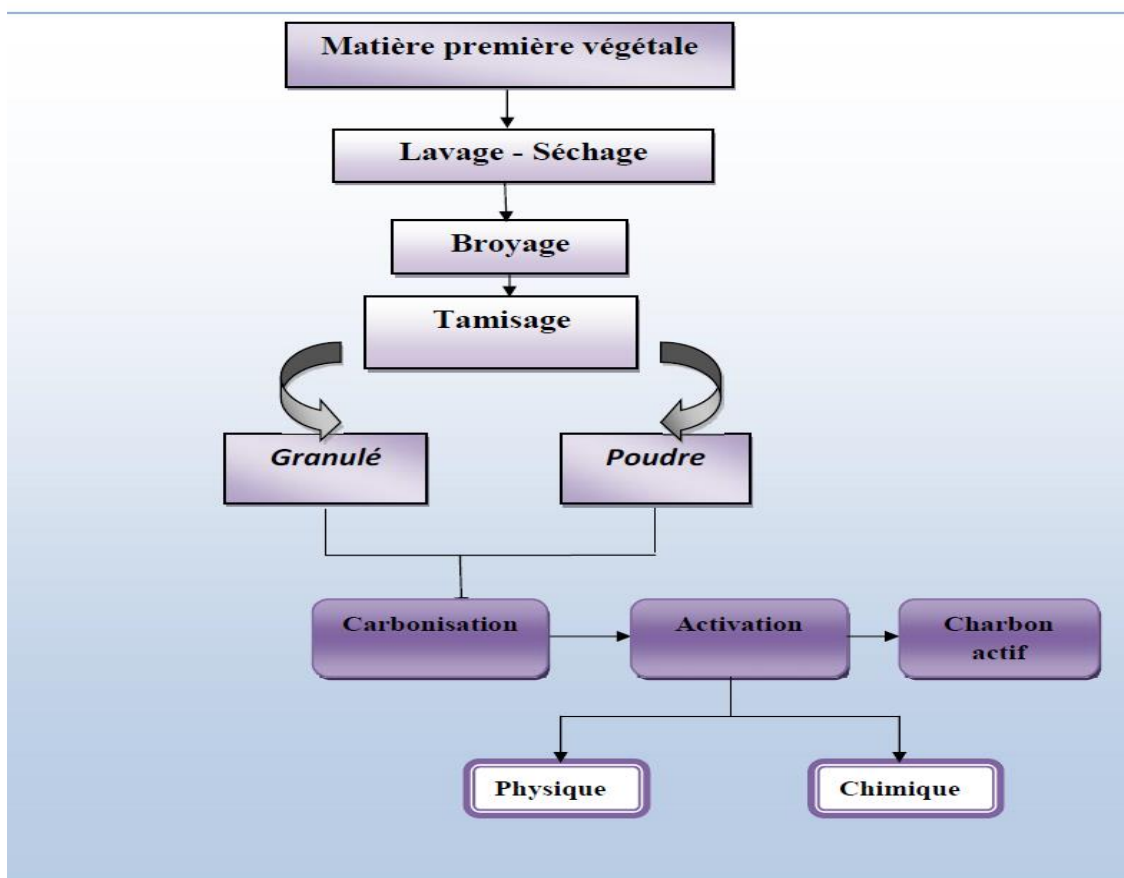


Figure II.3 : Les étapes de fabrication du charbon actif [55]



- **Carbonisation :**

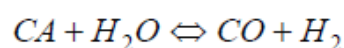
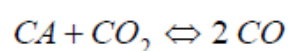
La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

- **Activation :**

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et la surface spécifique, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de carbonisation. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse déterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime certaines structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH,...) [56]. L'activation du composé carboné original (d'origine) peut se faire suivant deux procédés :

- a. **L'activation physique**

Consiste à traiter le carbonisât à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température comprise entre 750 et 1000°C. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres.



- b. **L'activation chimique :**

Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière

oxydante qui définit la structure poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersé : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation [57].

#### **II.2.3.1.3. Différents formes du charbon actif :**

Les formes du charbon actif les plus utilisées sont :

- **Le charbon actif extrudé :**

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de faible teneur en poussières.

- **Le charbon actif en poudre**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.

- **charbon actif en grain**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [58].

#### **II.2.3.1.4. Propriétés physiques et chimiques :**

##### **a- Propriétés physiques :**

Elles concernent essentiellement l'aire spécifique et la porosité, les charbons actifs possèdent souvent une aire spécifique élevée, ce qui implique une capacité d'adsorption importante [59]. La dimension des pores, déterminée par la technique de prosimètre à mercure sous pression croissante dans la structure poreuse du charbon, permet de les classer en trois catégories :

- Les macropores ( $d > 50 \text{ nm}$ )
- Les mésopores ( $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ )
- Les micropores ( $d < 2 \text{ nm}$ ) [60].

### b- Propriétés chimiques :

-Composition global du charbon actif : Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

-Fonctions de surface du charbon actif : l'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent un caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [61].

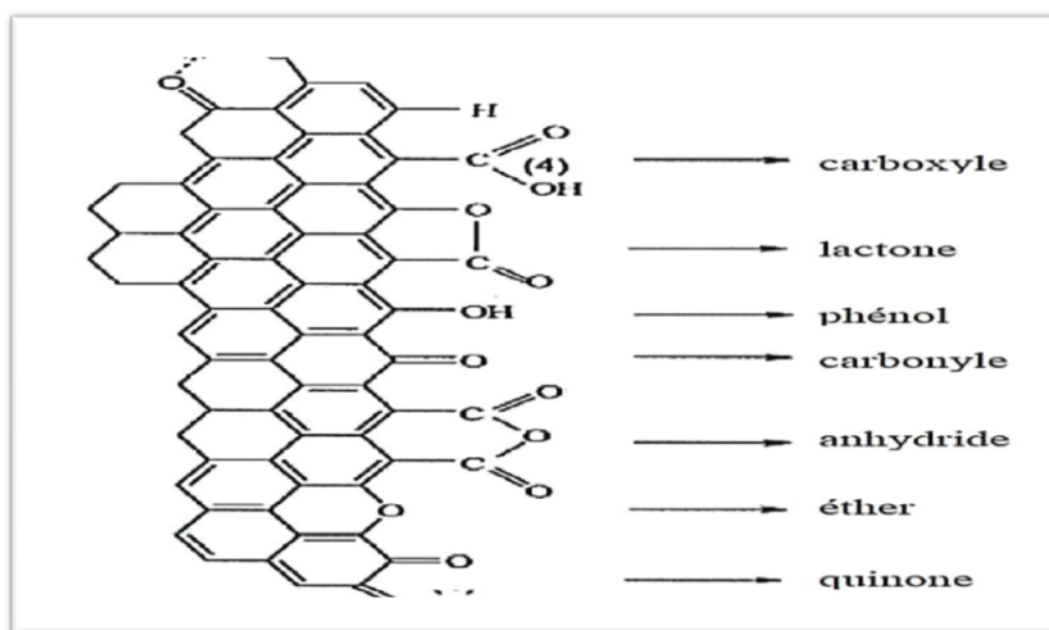


Figure.II.5 : Groupes de surface du charbon actif [62].

#### II.2.3.1.5. Utilisation du charbon actif :

Les charbons actifs sont utilisés dans la plupart des procédés industriels. Ils interviennent dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agro-alimentaires pour purifier les produits.

Les charbons actifs destinés à l'adsorption des gaz, comme ceux qui sont utilisés dans les cartouches de masque à gaz, comportent un réseau très développé de micropores. Pour la récupération des solvants, les charbons utilisés sont ceux qui ont des micropores plus larges. En effet, l'adsorption a lieu en phase vapeur et les micropores doivent être assez gros pour que la rétention soit faible et la désorption soit aisée.

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide qui permet par exemple de décolorer certaines solutions se sont les mésopores les plus gros qui jouent le rôle le plus important.

### **II.2.3.2. Adsorbants alternatifs :**

#### **II.2.3.2.1. Les Adsorbants Alternatifs bon marché :**

Selon Bailey et al. [63], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'il nécessite peu de transformations, s'il est abondant dans la nature ou est un sous-produit ou un déchet d'une autre industrie.

Des nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution, pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. A cet effet, divers matériaux ont été étudiés ; ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché. Ces derniers peuvent être classés de deux façons : soit selon leur origine, soit en fonction de leur nature.

- **Déchets agricoles solides :**

Les déchets agricoles bruts tels que des feuilles, des fibres, des fruits, des graines, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc... ont été utilisés comme adsorbants. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent être de potentiels adsorbants en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût.

Hamdaoui et Coll [64] ont étudié l'élimination du bleu de méthylène, d'une solution aqueuse (40 mg/L) sur la sciure de cèdre afin d'explorer leur potentiel d'utilisation comme adsorbants à faible coût pour la l'élimination de teinture des eaux usées.

- **Déchets ou sous-produits industriels :**

Les déchets solides industriels tels que les boues de stations d'épuration, les cendres volantes et les boues rouges sont classés comme matériaux en raison de leur coût et de la disponibilité locale et peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants [65,66].

Les pneus en caoutchouc usagés ont été étudiés par Streat et al [67] pour la sorption de phénol et de p-chlorophénol. Ils ont également été utilisés par San Miguel et al [68] pour l'adsorption de phénols et de colorants textiles.

Les déchets de papier journal ont été mis à profit pour la préparation des adsorbants alternatifs. Shimada et al [69] ont utilisé le papier journal comme précurseur de charbon actif. Il était mélangé avec 8% de résine phénolique, puis activé physiquement sous atmosphère de CO<sub>2</sub> pour obtenir du charbon actif. Le charbon actif ainsi produit possède une bonne surface (1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Compte tenu de sa grande surface, ce produit fonctionne comme un bon adsorbant.

#### **II.2.3.2.2.matériaux naturels :**

Ce sont des matériaux présents dans la nature, utilisés tels quels ou avec un traitement mineur. Ils peuvent être :

- **Biologique :**

- a. la tourbe :**

C'est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant alternatif par un bon nombre de chercheurs. Poots et al [70] l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu telon. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle de la sciure de bois. La tourbe peut être éliminée par le feu après utilisation, et la chaleur produite peut être utilisée pour la production de la vapeur et le chauffage domestique.

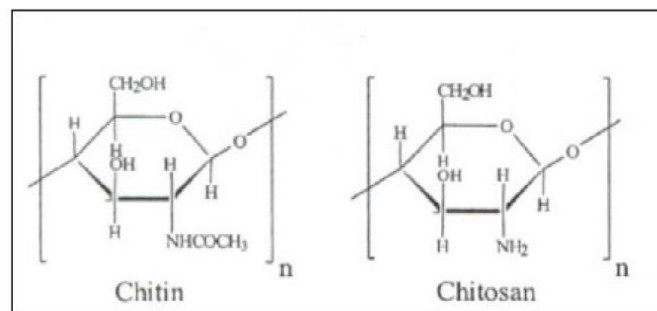
- b. la chitine et le chitosane :**

Le chitosane est un polymère naturel de la famille des polysaccharides [71], de structure, linéaire c'est un biopolymère cationique de glucosamine partiellement acétylé [72]. Le chitosane est un copolymère linéaire à arrangement aléatoires d'unités D-glucosamine et d'unités N-acétyl-D-glucosamine [73,48], reliées par des liaisons  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) qui lui confèrent de bonnes caractéristiques filmogènes [74]. Le terme chitosane est habituellement utilisé quand les polymères sont solubles dans une solution d'acide dilué [75].

La chitine est aussi un polymère linéaire contenant un grand nombre de groupements fonctionnels aminés. Elle constitue le squelette de différents arthropodes, comme les crustacés et les insectes et dans la paroi des cellules de certaines espèces de champignons. La chitine possède une bonne capacité d'adsorption. Cependant, son dérivé d'acétylé, le chitosane, est le

plus utilisé dans les processus d'adsorption, en raison de l'existence de ses groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité d'adsorption [76].

Les structures de la chitine et le chitosane diffèrent uniquement au niveau des groupements en C(2) acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.



**Figure. II.6.** Structure chimique de la chitine et le chitosane [77].

- **Minéraux :**

Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés [78].

- a. Les argiles :**

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment déversée. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leurs abondances dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur leur surface et surtout à l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [79, 80].

Ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoqués. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeable de fer ( $F_g$ ), magnésium ( $M_g$ ), et de faibles quantités de sodium ( $N_a$ ), de calcium ( $C_a$ ), et de potassium (k).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : la grande surface spécifique et le fort pouvoir d'adsorption à la surface [45].

**c. Les zéolithes :**

Ce sont des silico-aluminates hydratés à l'état cristallin. Ces composés possèdent la propriété de perdre lentement leur eau de cristallisation par chauffage modéré, sans changer de structure cristalline. Ils deviennent spongieux et très adsorbants. Il existe des zéolithes artificielles, avec des pouvoirs adsorbants très importants. Ils possèdent la propriété de fixer les sels de métaux lourds qui se trouvent dans les eaux [81].

**d. Les gels de silice :**

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m<sup>2</sup>, dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å [80]. donc il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux.

Le gel de silice est préparé à partir de Si(OH)<sub>4</sub> en phase aqueuse [82], obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium [81], ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène [82].

Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [80].

**e. Alumine et bauxite :**

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles, sa surface peut aller de 200 à 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. La bauxite est une alumine cristalline poreuse naturelle contenant des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables, selon son origine. Sa superficie surface varie de 25 à 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>[83].

**II.2.3.3. Adsorbants organiques :**

Les résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 m<sup>2</sup>/g ; présentent des capacités de rétention très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible) [81].

**II.3. Conclusion :**

Malgré les propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale, ...etc.) changent entre un adsorbant et l'autre, mais le rôle reste le même, c'est

d'éliminer les polluants organiques et inorganiques dans l'environnement. Le charbon actif capable d'adsorber toute sorte de ces composés, on peut l'utiliser comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation, ...etc.).



# **Chapitre II**

# **Les adsorbants**

**III.1. Introduction :**

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions.

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [84]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde [85].

**III.2. classification des colorants :**

La classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) ou sur la base du domaine d'application. Pour ce dernier point, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes [86-87].

**III.2.1. Classification chimique :**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau III.1).

**Tableau III-1** : principaux chromophores et auxochromes [88].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### III.2.1.1. Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants [89].

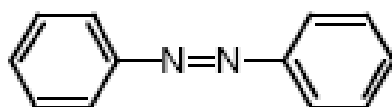


Figure III-1 : La molécule azoïque.

### III.2.1.2. Les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaune et rouge. Malgré leurs méthodes complexes de synthèse, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des colorants azoïques de prix similaires. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone (figure III.2) qui présente le groupe chromophore carbonyle >C=O sur un noyau quinonique qui est le chromogène ; cela veut dire que le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée [90].

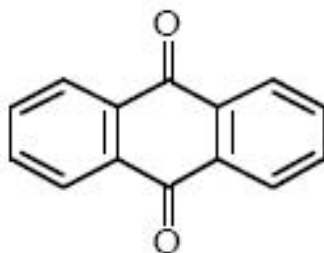
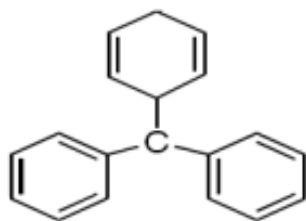


Figure III.2 : La molécule anthraquinone.

### III.2.1.3. Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car

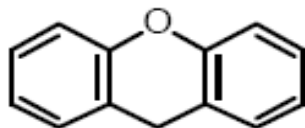
ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthane provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est conjugué avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [91].



**Figure III.3 :** La molécule triphénylméthane.

#### III.2.1.4. Les colorants xanthènes :

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [92,93].

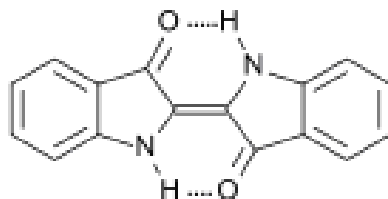


**Figure III.4 :** La molécule xanthène.

#### III.2.1.5. Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [94-91].



**Figure III-5** : structure de l'indigo.

#### III.2.1.6. Colorants au soufre :

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [94].

#### III.2.2. Classification selon la méthode d'application :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

##### III.2.2 .1. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [95].

##### III.2.2.2. Les colorants basiques ou cationiques :

ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van Der Waals. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme  $ArN^+RX^-$ , avec  $R^-$  radical alkyl,  $X = Cl^-$  ou  $CH_3SO_4^-$  Ar : radical phényle [96].

### III.2.2.3. Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basses températures ( $30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$ ) [97].

### III.2.2.4. Les colorants réactifs :

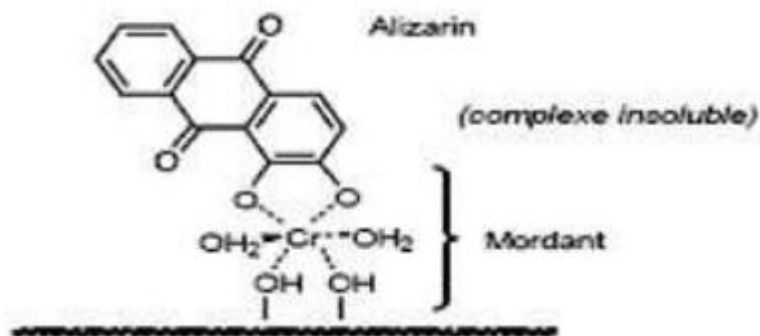
Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH<sup>-</sup> de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides [90].

### III.2.2.5. Les colorants directs :

Ce sont des colorants acides, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [98].

### III.2.2.6. Les colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [99].



**Figure III.6 :** Comportement du colorant à mordant en présence du textile.

**III.2.2.7. Les colorants dispersés :**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse.

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...) [100].

**III.3. Utilisation des colorants :**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [101] :

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matières plastiques (pigments) ;
- L'industrie du bâtiment : peintures (pigments) ;
- L'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agroalimentaire (colorant alimentaires) ;
- L'imprimerie (encre, papier).

**III. 4. Toxicité des colorants des rejets industriels :**

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'eau ne sont pas captées à la source. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [102].

Il y a plus de 30 ans, l'industrie de colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants, d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances [103].

### III. 5. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physicochimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al [104] et kurbus et al [105] se divisent en trois types : Physique, Chimique et Biologique.

#### III. 5.1. Le traitement chimique :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques. Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis.

#### III. 5.2. Traitement physique :

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux usées telle que la méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse, l'adsorption sur le charbon actif.

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques [106].

#### III. 5.3. Le traitement biologique :

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène [105].



# **Chapitre IV**

# **Matériels et Méthodes**

### IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la description du matériel et l'ensemble des expériences effectuées, et d'analyse utilisée avant et après l'adsorption.

### IV.2. Matériels et méthodes:

#### IV.2.1. Matériel utilisés :

- 1. Plaque chauffante :** Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque *Heidolph*.
- 2. pH-mètre :** Le pH des solutions a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque *Hannamuni* d'une électrode combinée en verre. Le pH des solutions est ajusté par ajout de l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de la soude (0,1 N).
- 3. Centrifugeuse :** La séparation du mélange (solution de colorant, adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque *Hettich*.
- 4. Balance :** Toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque *Scaltec* de précision  $\pm 0,0001$  g.
- 5. Conductimètre :** La conductivité des solutions a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque *Inolab*.

#### IV.2.2. Produits chimiques :

- **Acide chlorhydrique (HCl) :**

pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36,5 g/mol, de marque (Sigma-Aldrich).

- **Soude (NaOH) :**

pureté 97%, et de masse molaire égale à 40 g/mol, de marque (BiochemChemopharma).

- **Le noir Eriochrome T :**

Nom : Acide 3- hydroxy-4- (2-hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-naphtalène-2-carboxylique.

Formule chimique :  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ .

Masse molaire :  $461,38 \pm 0,025$  g/mol ; C 52,06 %,

H 2,62 % , N 9,11 % , Na 4,98 % , O 24,27 % , S 6,95 %

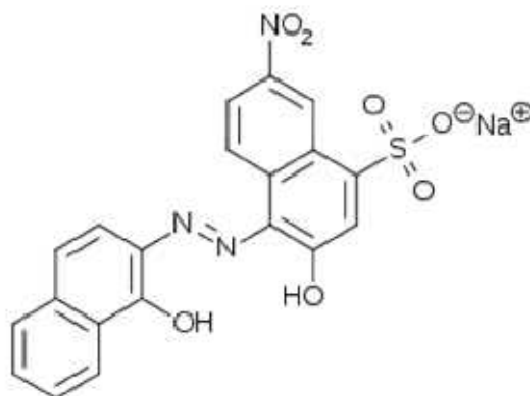
Groupe chimique : Indicateurs, teintures, taches.

Apparence : poudre noir, inodore.

Solubilité : soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol.



Le noir ériochrome T a été retenu comme polluant organique modèle pour la présente d'étude. C'est un colorant synthétique. C'est un polyacide noté  $H_2In$  avec des valeurs de pKa de 6,6 et 11,6. sa structure chimique est la suivante :



**Figure. IV.1** : Structure chimique du noir Eriochrome T.

Le NET est utilisé comme un indicateur coloré dont la couleur dépend du pH, il est :

- Rose pâle en milieu nettement acide ( $pH < 5$ ) ;
- Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9 ;
- Bleu en solution de pH comprise entre 9 e 11 ;

### IV.3. Dispositif expérimental

#### IV.3.1. Les techniques et les appareils utilisés

##### IV.3.1.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique. Elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de

déterminer la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsqu'un faisceau lumineux d'intensité  $I_0$  traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe plus que d'autres certaines longueurs d'onde et restitue une intensité  $I$  du faisceau initial.

Le dosage de solutions colorées est effectué par spectrophotométrie dans le domaine du visible à une longueur d'onde choisie, en se basant sur la loi de Lambert-Beer :

$$A = \epsilon cl = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) \text{(IV.1)}$$

$I/I_0$  : Transmittance de la solution.

$\epsilon$  : Coefficient d'absorbance ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

$l$  : Epaisseur de la cellule optique (cm).

$C$  : Concentration de soluté (mg/L).

Le Spectrophotomètre UV-Vis utilisé est un appareil de marque UV min-1240 SHIMADZU.

Les cellules utilisées sont en verre de 1 cm. Nos mesures ont été faites sur des solutions préparées de concentration de 150 mg/L par dilution à différents pH à partir de la solution mère du noir d'eriochrome T.

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400 à 800 nm, nous a permis d'obtenir différents spectres.

#### IV.3.1.2. Spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels. La spectroscopie IR est fondée sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes.

L'appareil utilisé est de type spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FT-IR. L'analyse a été effectuée par la technique de pastillage dans le KBr à 3% du produit.

#### IV.4. Protocole expérimental :

##### IV.4.1. Préparation des solutions :

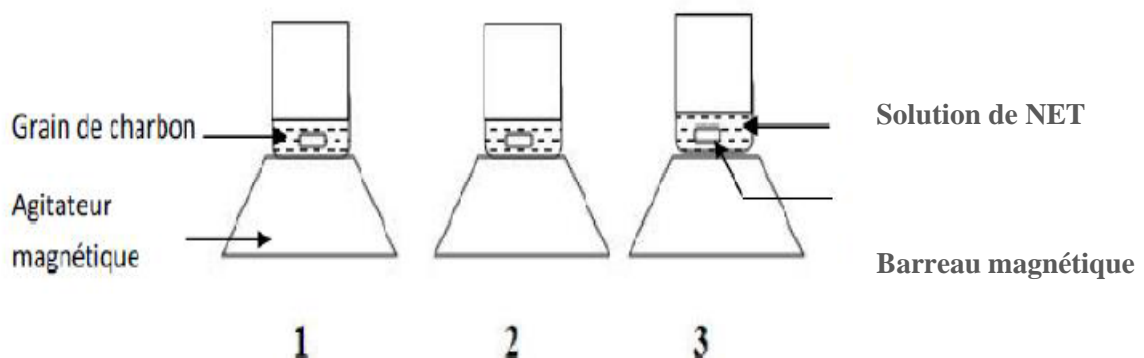
La solution mère du noir d'eriochrome T qu'on a utilisée pour toutes les dilutions utilisées dans nos expériences est de concentration de 150mg/L. Cette solution a été préparée par dissolution de 0,15g du noir d'eriochrome dans 1000mL d'eau distillée.

Les solutions filles sont préparées par des dilutions successives selon l'utilisation à partir de la solution mère. L'évolution de la concentration au cours du traitement est déterminée à l'aide des courbes de calibration construites à partir des solutions étalons, par application de la loi de Beer-Lambert.

##### IV.4.2. Déroulement des expériences d'adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans des conditions choisies et fixées au préalable à savoir le pH de la solution, la température, la concentration en colorant, la vitesse d'agitation et la masse d'adsorbant.

Les expériences sont exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un Erlenmeyer contenant 100 ml d'une solution de Noir Eriochrome T à la concentration désirée  $C_i$  (mg/l). Les prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes au début puis toutes les 10 minutes, et vers la fin toutes les 15 minutes. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 minutes. L'absorbance de la solution du surnageant est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale du NET à un pH donné.



**Figure IV.2 :** Schéma descriptif d'une expérience d'adsorption.

#### IV.4.3. Détermination du point isoélectrique :

Pour déterminer les propriétés d'adsorption de notre Charbon, il est primordial de connaître le point isoélectrique qui est défini comme étant le pH où les charges positives sont égales aux charges négatives (point de charge nulle).

On a utilisé un pH mètre étalonné au préalable avec des solutions tampons de pH 4 et 10. Dans une série de fioles contenant 2 g de C.A.C, on a introduit 100 mL d'eau. Ces suspensions ont été ajustées aux pH de 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl et de NaOH de différentes concentrations. Les fioles ont été soumises à une agitation pendant 24h, ensuite, leur pH a été mesuré de nouveau.

Une représentation graphique du pH à l'équilibre (final) en fonction du pH initial permet de déterminer le point isoélectrique.

#### IV.4.4. Calcul de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) :

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g), est calculée à partir de la relation :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \cdot 10^{-3} \text{ (IV-2)}$$

$C_0$ : Concentration initiale du colorant (mg/L);

$C_t$ : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/L);

$m$ : masse de l'adsorbant (g);

$v$ : Volume de la solution (mL).

#### IV.4.5. Détermination du taux d'élimination du colorant :

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à un instant ( $t$ ) donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{taux}\% = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \text{ (IV-3)}$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale de la solution en colorant.

$C_t$  : concentration de la solution en colorant à l'instant  $t$

#### IV.5. Caractérisation structurale et physique du C.A.C :

##### IV.5.1. densité réelle (masse volumique):

La densité réelle, associée au volume poreux, permet d'évaluer la porosité du charbon. Le mode opératoire consiste en premier à placer un échantillon de charbon dans une étuve à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. On y prélève une petite quantité de masse connue ( $m_c$ ) que l'on met dans un pycnomètre taré rempli ensuite de méthanol ( $V_m$ ). La connaissance de la tare, de la masse de charbon et du volume du méthanol utilisé permet de calculer la masse volumique réelle du charbon actif  $\rho_{réelle}$  :

Avec :

$$\rho_{réelle} = m_c / V_c \text{ (IV.4)}$$

$m_c$  : masse de charbon en g ;

$V_c$  : volume réel de charbon en mL,  $V_c = V_t - V_m$  ;

$V_m$  : volume du méthanol en mL ;

$V_t$  : volume total en mL ( $v$  (charbon) +  $V$  (méthanol))

##### IV.5.2 Masse volumique apparente

Pour déterminer la masse volumique apparente, on introduit dans une éprouvette, préalablement lavée et séchée, une quantité de charbon correspondant à un volume apparent donné. La connaissance de la masse de l'échantillon ( $m_c$ ) et du volume apparent ( $V_{app}$ ) permet d'accéder à la masse volumique apparente ( $\rho_{app}$ ) du charbon.

$$\rho_{app} = m_c / V_{app} \text{ (IV.5)}$$

Avec :

$\rho_{app}$  : Masse volumique apparente en g/mL ;

$V_{app}$  : Volume apparent du charbon en mL ;

$m_c$  : masse de charbon en g.

#### IV.5.3. Volume poreux totale (V.P.T)

Le volume poreux total(V.P.T) est déduit de la relation suivante [40] :

$$\text{V.P.T} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réelle}} \text{ en cm}^3/\text{g} \quad (\text{IV.6})$$

#### IV.5.4. Taux d'humidité :

Afin d'accéder à la teneur en eau dans le charbon actif, un échantillon de 2 à 3 g (à 0,1 mg près) est introduit dans un creuset taré préalablement séché (à 110°C), refroidi et pesé (mL).

Le charbon répandu uniformément dans le creuset, est placé dans l'étuve chauffée à 110°C pendant 24 heures. A la sortie, l'ensemble est placé dans un dessiccateur pendant 30 minutes puis pesé à 0,1 mg près ( $m_2$ ). Deux déterminations sont effectuées sur chaque échantillon.

Le taux d'humidité du charbon, exprimé en pourcentage massique, est donné par la formule suivante :

$$\mathbf{H} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 (\text{IV.7})$$

avec :

$m_1$  : masse du creuset vide et sec en g ;

$m_2$  : masse du creuset + masse de l'échantillon de charbon avant étuvage en g ;

$m_3$  : masse du creuset + masse de l'échantillon après étuvage et refroidissement en g.



**IV.5.5.Taux de cendres :**

Le taux de cendre est la quantité de résidu obtenue après combustion du charbon. Le contenu en cendres est déterminé dont la procédure consiste à :

- Calciner un creuset au four à 950C° Pendant 20 min, le refroidir pendant 30min dans un dessiccateur et le peser à 0,1mg près ( $m_1$ ) ;
- Peser dans le creuset 1 à 2 g de charbon (tamisé entre 0,2-0,25mm) à 0,1 mg près ( $m_2$ )
- Répartir le charbon uniformément dans le creuset ;
- Placer le creuset dans le four tubulaire (la température initiale du four ne doit pas dépasser 300C°) et chauffer le four à une vitesse de 5C°/min pour atteindre 950C° ;
- Maintenir le creuset pendant 3 heures à cette température, le refroidir dans un dessiccateur et le peser à 0,1mg près(  $m_3$ ) ;
- Effectuer deux déterminations sur chaque échantillon.

La teneur en cendres exprimée en pourcentage massique du combustible brut est donnée par la formule suivante :

$$C_e = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \text{ (IV.8)}$$

$m_1$ :masse du creuset en g ;

$m_2$ :masse du creuset et du charbon en g ;

$m_3$ : masse du creuset et des cendres en g.

# **Chapitre V**

## **Résultats et discussions**

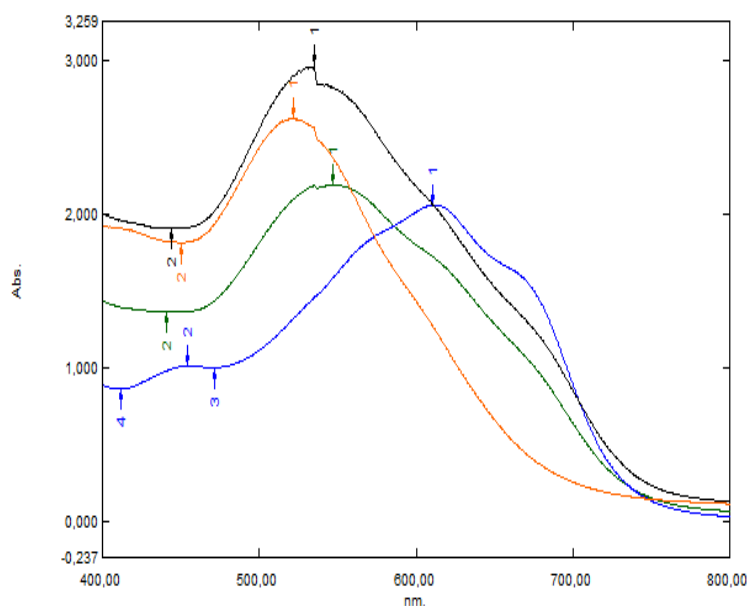
### V.1.Introduction :

L'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption sur différents matériaux solides, en particulier sur le charbon actif, a fait l'objet de beaucoup de travaux .

Dans ce chapitre nous allons suivre l'évolution de quelque paramètre sur l'adsorption du NET. La première étape de nos essais expérimentaux a porté sur l'effet des paramètres cinétique tels que : l'influence de la concentration initiale en NET sur les rendements de son élimination, la masse du charbon, la vitesse d'agitation, le pH du milieu, ainsi quela température. En plus, Nous comparons le modèle d'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement à ceux calculées théoriquement, sans oublier les modèles cinétiques, et les paramètres thermodynamiques.

### V.2. Analyse par spectrophotométrie UV-Visible :

Pour déterminer la  $\lambda_{max}$  du noir d'ériochrome T à différents pH, une analyse a été effectuée dans le domaine du visible (400 à 800 nm) pour des pH : 2, 5, 7, 9 et 11. Toutes les solutions ont des concentrations de 150mg/L de NET.



**Figure.V.1 :** Spectre UV-visible du noir d'ériochrome à différents pH (C =150mg/L).

D'après les différents spectres obtenus (Fig.V.1), on peut extraire les  $\lambda_{max}$  correspondant à chaque pH. Celles-ci seront utilisées ensuite pour la lecture des absorbances de chaque solution.

Etant un diacide ( $pka_1=6,6$  et  $pka_2=11,6$ ), le NET est sensible au pH du milieu ; il donne deux équilibres acido-basiques. Le changement de pH du milieu se traduit par un changement

des absorbances et des longueurs d'ondes  $\lambda_{max}$ . Celles si sont respectivement de 505 nm à pH=2 ; 523 nm à pH=5, 534,5 nm à pH=7, 562nm à pH=9 et 614 nm à pH=11.

### V.3. Le point isoélectrique du C.A.C :

Le point isoélectrique PI d'une molécule est défini comme étant le pH pour lequel la charge globale de cette molécule est nulle ou, autrement dit, le pH pour lequel la molécule est électriquement neutre (forme zwitterionique ou ion mixte).

- Si  $pH < pHi$ , la charge globale est positive, car la molécule a tendance à conserver ses protons ou à en capter du milieu acide ;
- Si  $pH > pHi$ , la charge globale est négative, car la molécule a tendance à céder ses protons au milieu basique.

Le point isoélectrique est déterminé en traçant le pH final en fonction du pH initial (Fig.VI.2). L'intersection de notre courbe du  $pH_f$  en fonction du  $pH_i$  donne la valeur du PI.

Ainsi, on a pu déterminer le point isoélectrique du C.A.C ; il est égal à 9,75. Donc, on peut affirmer que pour des solutions de pH inférieur à 9,75, l'adsorbant est chargé positivement, et pour des solutions de pH supérieurs à 9,75, l'adsorbant est chargé négativement. Ceci provient des équilibres acido-basiques (groupements hydroxyles) qui s'effectuent à la surface des grains du C.A.C avec soit les  $H^+$  ou les  $OH^-$  du milieu aqueux.

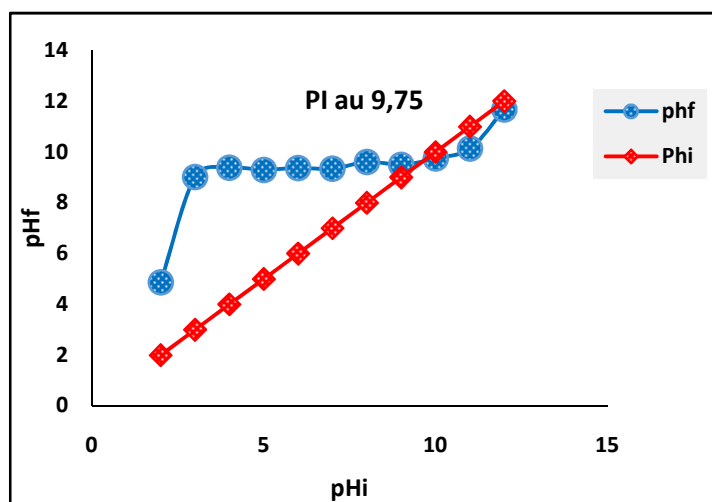
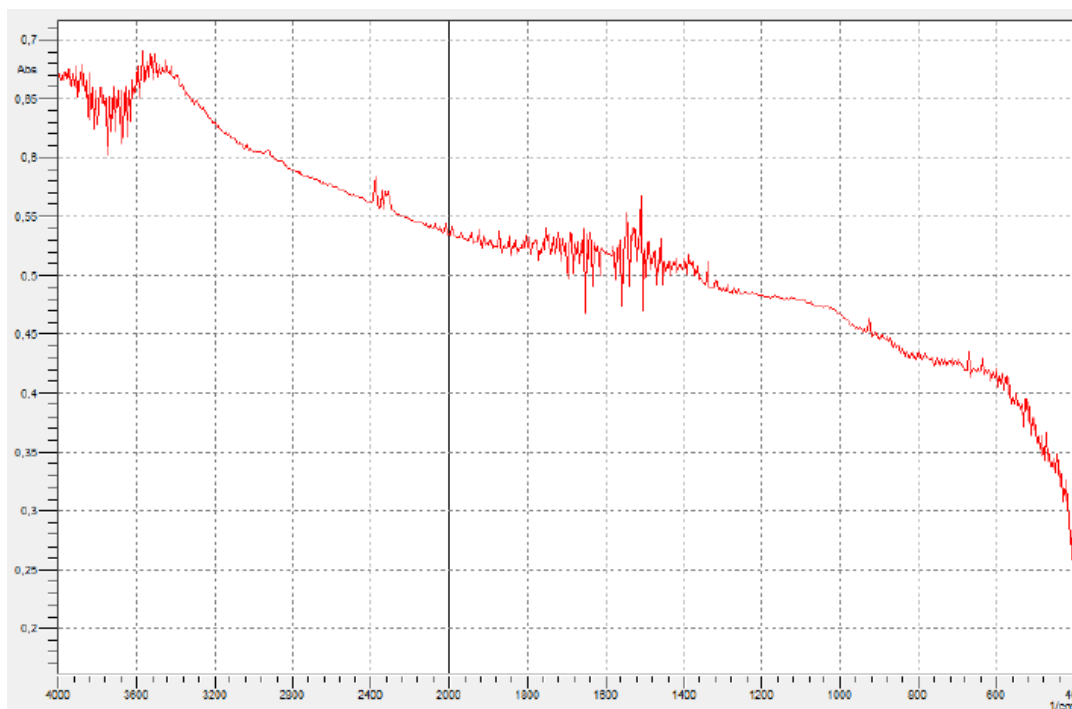


Figure. V.2 : Détermination du point isoélectrique du C.A.C.

#### V.4. Résultat de la spectroscopie infra-rouge (FTIR) :

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface, le charbon actif a été soumis à une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Le spectre obtenu est présenté sur la figure (V.3).

Le spectre infrarouge a été tracé sur une gamme de 4000 à 400 $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure. V.3 :** spectre de FTIR du charbon actif commercial.

**Tableau V.1** :Bandes infrarouges observées dans les spectres FTIR de C.A.C.

nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	attribution	Vibration
3600-3300	O-H alcool (bande forte et très large)	élongation
3000	=C-H	élongation
2990	$\nu$ C-H aliphatique, aromatique	élongation
1700	$\nu$ (C=O) : lactone, carbonyle	élongation
1600, 1580	$\nu$ (C=C) : cycle aromatique ; quinone	élongation
1467-1418	$\gamma$ C-H: méthylène, alcane, $\gamma\text{CH}_3$	déformation
1450, 1400	$\nu$ (C-C) : cycle aromatique $\nu$ C-O ou O-H <sub>déf</sub> acide carboxylique	élongation déformation
1200-1000	$\nu$ (C-O) : acide, alcool, phénol, éther, ester	élongation
900-700	$\gamma$ (C-H)	déformation
650, 617	$\gamma$ (O-H)	déformation

**V.5. Caractérisation du charbon actif commercial :****Tableau V.2** :résultat de la caractérisation des micropores et de la surface externe

Taille des particules	<0,71mm
Densité apparente	290Kg/cm <sup>3</sup>
Densité réelle	255 Kg/cm <sup>3</sup>
Taux d'humidité	2%
Taux de cendres	8%
pH	9,56
pH <sub>pcz</sub>	9,75

### V.6. Etude de la cinétique d'adsorption :

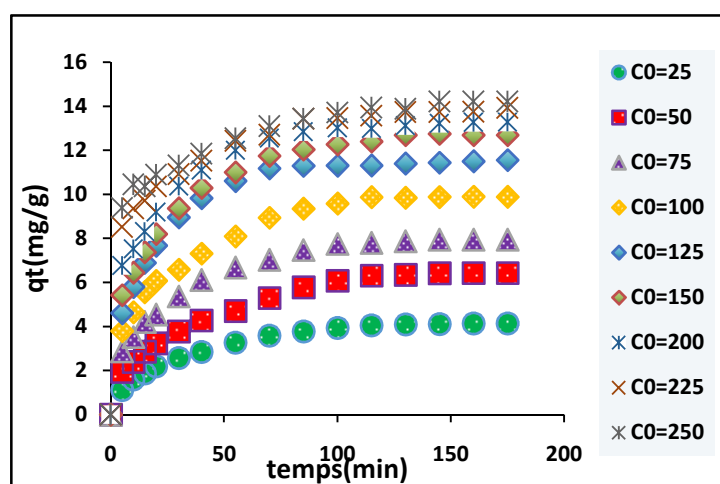
Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement : la concentration initiale du Noir d'eriochrome T (NET), le temps de contact, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH initial de la solution et la température.

#### V.6.1. Influence de la concentration initiale du NET et de temps de contact :

L'étude de l'adsorption du NET sur l'adsorbant C.A.C en solution implique la détermination du temps de contact qui correspond à l'équilibre d'adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation de l'adsorbant par le soluté. Les expériences ont été menées à différentes concentrations en soluté : 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 125 ; 150 ; 200 et 250 mg/L. Le pH de la solution maintenu à 5, la masse de charbon égale à 0,5 g, l'agitation à 500 tr/min et la température à 20°C pendant 3 heures.

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps ainsi que le temps d'équilibre.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :



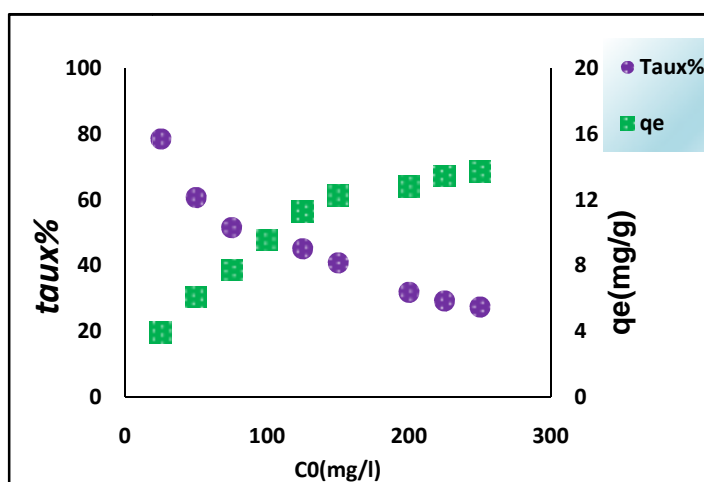
**Figure.V.4 :** Evolution de la quantité de NET adsorbée par le C.A.C en fonction du temps de contact ( $m=0,5$  g ;  $pH=5$  et  $w=500$  tr/min).

La figure (V.4) montre que l'augmentation de la concentration initiale de NET est accompagnée d'une augmentation de la quantité de colorant adsorbé. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de la concentration en NET entre la solution et la surface de C.A.C [107].

En général les courbes sont formées de 2 parties : la première où la cinétique d'adsorption est plus rapide au cours des 20 premières minutes (régime transitoire), ceci revient à la grande vitesse d'adsorption qui caractérise cette période est due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface de C.A.C utilisé [108]. La deuxième où l'on observe un ralentissement dans l'adsorption du NET (régime permanent), car la vitesse d'adsorption égale à celle de la désorption, et les sites actifs de C.A.C sont occupés en présence de teneur élevée de NET [109].

Le temps de séjour est fixé à 100 min.

L'effet de la concentration initiale du NET sur l'adsorption et son taux d'élimination sont présentés sur la Figure (V.5).



**Figure.V.5 : Evolution** de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration initiale ( $m=0,5\text{ g}$  ;  $\text{pH}=5$  et  $w=500\text{tr/min}$ ).

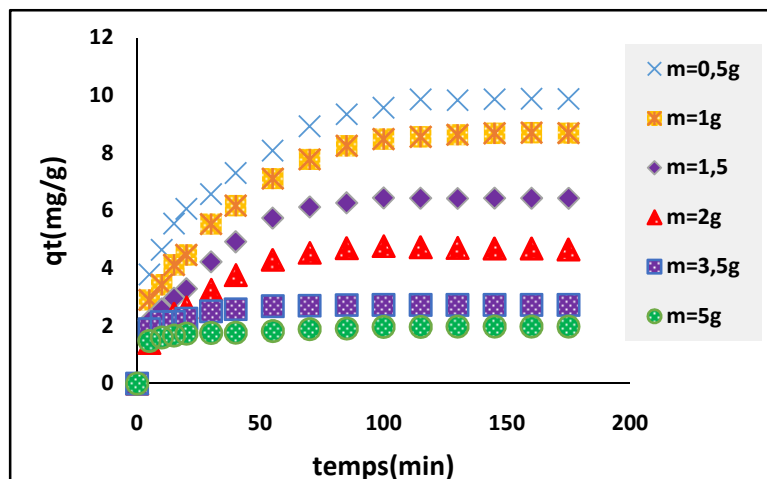
Les quantités adsorbées à l'équilibre pour le NET sont :  $3,93\text{mg/g}$  ;  $6,07\text{mg/g}$  ;  $13,46\text{mg/g}$  ;  $13,71\text{mg/g}$  respectivement pour les concentrations  $25\text{mg/L}$ ,  $50\text{mg/L}$ ,  $225\text{mg/L}$ ,  $250\text{mg/L}$ . Pour les pourcentages d'élimination du colorant, ils sont respectivement de :  $78,59\%$  pour  $25\text{mg/L}$  ;  $60,77\%$  pour  $50\text{ mg/L}$  ;  $29,32\%$  pour  $225\text{mg/L}$  ;  $27,43\%$  pour  $250\text{ mg/L}$ .

Ces résultats révèlent également que la quantité de NET adsorbée augmente en fonction de la concentration initiale, au contraire le taux diminue avec l'augmentation de la concentration.



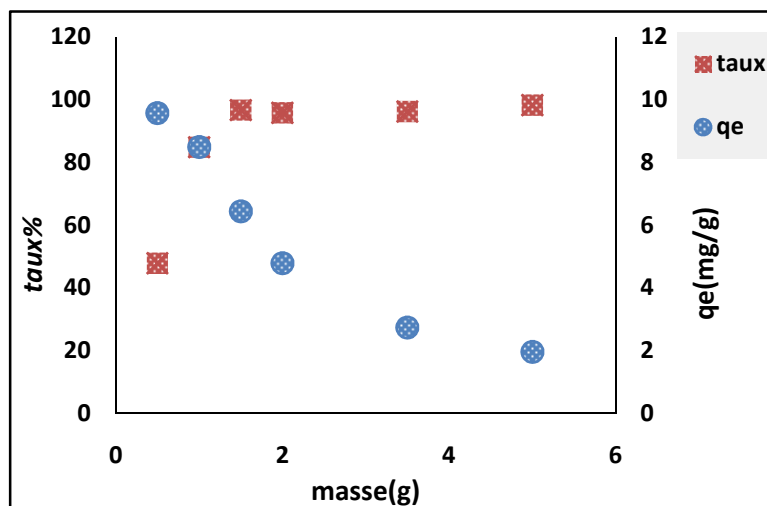
### V.6.2. Influence de la masse d'adsorbants :

L'étude de l'effet de la masse du C.A.C sur l'adsorption du NET en faisant varier la masse du C.A.C de : 0,5g ; 1g ; 1,5g ; 2g ; 3,5g ;5g. La concentration de NET est fixée à 100 mg/L, le pH=5, la température à 20 °C et la vitesse d'agitation à 500tr/min.



**Figure V.6 :** Evolution de la masse de C.A.C en fonction de temps de contact ( $C_0 = 100\text{mg/L}$ ,  $\text{pH}=5$  et  $w=500\text{tr/min}$ ).

Comme on peut le constater sur la figure (V.6), la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. En effet, lorsque la masse de l'adsorbant augmente le nombre de site actifs disponible augmente et la probabilité de rencontre (soluté-site actif) augmente également, conduisant donc à une meilleure rétention.



**Figure V.7 :** Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse du charbon actif ( $C_i=100\text{mg/l}$  ;  $\text{PH}=5$  ;  $w=500\text{tr/min}$ ).

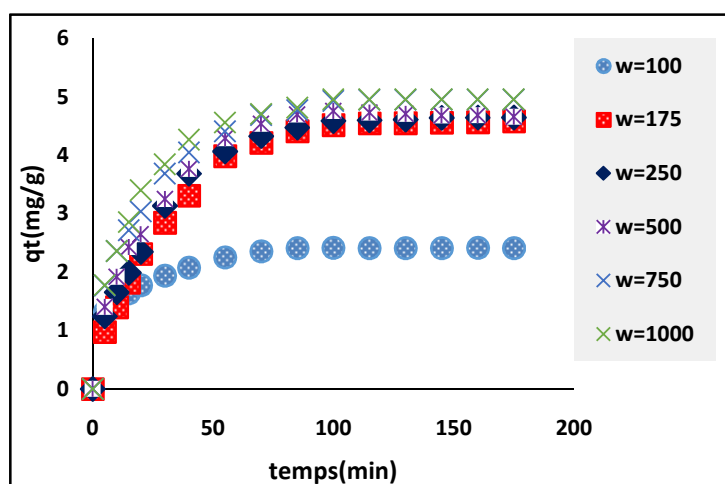
La figure (V.7) montre la variation de la quantité de NET adsorbée et son taux d'élimination. On voit bien que la quantité adsorbée du NET diminue avec l'augmentation de la masse du charbon actif cependant, le taux d'élimination augmente. A titre d'exemple la quantité adsorbée du NET diminue de 9,57 mg / g jusqu'au 1,96 mg/ g pour une masse de C.A.C aller de 0,5 à 5 g.

Ces résultats montrent que plus la masse de C.A.C est faible la quantité retenue de NET est élevée ; c'est-à-dire, qu'il est inutile de travailler avec des masses importantes de C.A.C comme on peut le voir sur la figure. Aussi dire que la masse choisie pour ce présent travail est de 2g ; au-delà de cette masse le taux restera constant. Cette amélioration de taux peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorptions avec l'augmentation de la masse.

### V.6.3.Effet de la vitesse d'agitation :

L'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption qui met en jeu un transfert de matière, car elle permet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant et favorisant ainsi la fixation de l'adsorbat.

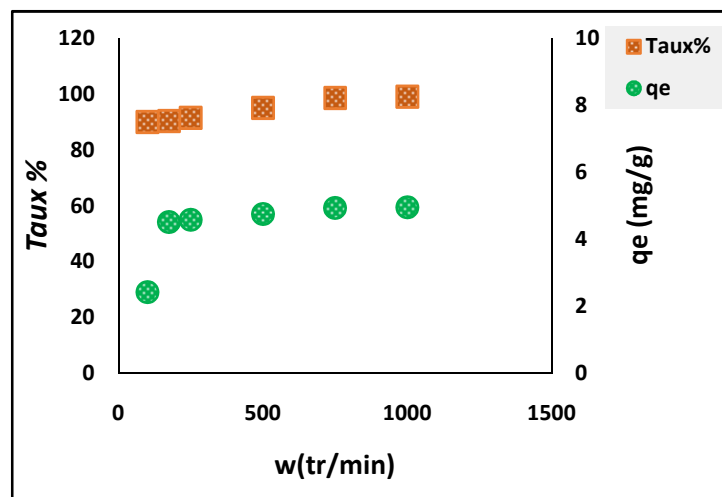
Puisque l'agitation consomme de l'énergie et influe sur l'efficacité d'adsorption, il est important de déterminer la vitesse optimale. Six valeurs de vitesse d'agitation ont été testées: 100, 175, 250, 500, 750 et 1000 tr/min. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (V.8):



**Figure. V.8:** Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de NET sur le C.A.C (m=2g ; C<sub>0</sub>=100mg/L et pH=5).

D'après la figure (V.8), il est clair que la quantité adsorbée du NET reste inchangé au-delà d'une vitesse d'agitation de 175 tr/min pour le C.A.C. Les faibles quantités adsorbées pour des

vitesses d'agitation inférieures à 175 tr/min sont due à une dispersion incomplète des particules de l'adsorbant qui a pour conséquence une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat, induisant une augmentation de la résistance de la couche limite au transfert de matière à l'intérieur du film par diffusion [110]. Par contre, des vitesses d'agitation supérieures à 175 tr/min permettent de diminuer cette résistance au transfert de masse dans la couche limite [111].



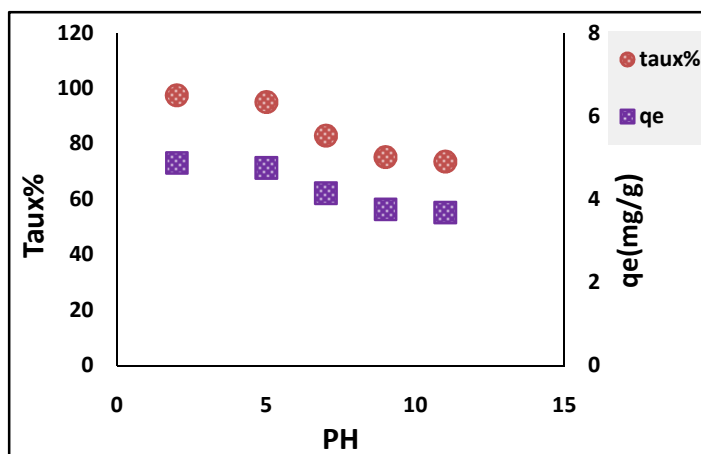
**Fig.V.9 :** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation ( $m=2g$ ;  $C_0=100mg/L$  ;  $pH=5$ ).

De ce fait, la vitesse d'agitation optimale de cette présente étude est de 175 tr/min, elle correspond à un taux d'élimination de 90,39%.

#### V.6.4. Influence du pH :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption. Le potentiel des charges de surface de l'adsorbant, le comportement de l'adsorbat (degré d'ionisation) et le mécanisme d'interaction entre l'adsorbat (NET) et l'adsorbant utilisé (C.A.C) changent selon le pH de la solution [112,113].

Dans ce cas, nous avons étudié l'efficacité de l'adsorption en variant le pH de 2 à 11 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de soude NaOH (0,1N), selon le pH voulu. Une masse de 2 g d'adsorbant a été agitée dans 100 mL de solution colorée à 100 mg/L. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure (V.10).



**Figure.V.10.** Evolution de la quantité équivalente et du Taux d'adsorption en fonction de pH ( $m=2g; C_0=100mg/l, w=500tr/min, C=100mg/l$ ).

Sur cette figure, nous pouvons voir clairement que, aux pH faibles (milieu acide) et particulièrement pour le pH = 2, les quantités adsorbées du NET sur C.A.C sont importantes. Elles diminuent lorsque le pH augmente (milieu basique) et particulièrement à pH=11.

Le noir d'eriochrome T est un colorant diprotique, ses constantes d'acidités sont :  $pK_{a1} = 6,6$  et  $pK_{a2} = 11,6$ . Donc, la dissociation de ce colorant dans l'eau se fait en fonction du pH de la solution [114]. La charge superficielle du charbon varie aussi avec le pH du milieu. Sans oublier que les résultats de la détermination du point isoélectrique indiquent que le C.A.C en solution aqueuse sera chargé positivement pour les pH inférieurs à 9,75 et négativement pour les pH supérieurs à 9,75. Ceci à prendre en considération pour juger les interactions qui peuvent naître entre le C.A.C et le NET lorsqu'on change le pH.

En effet :

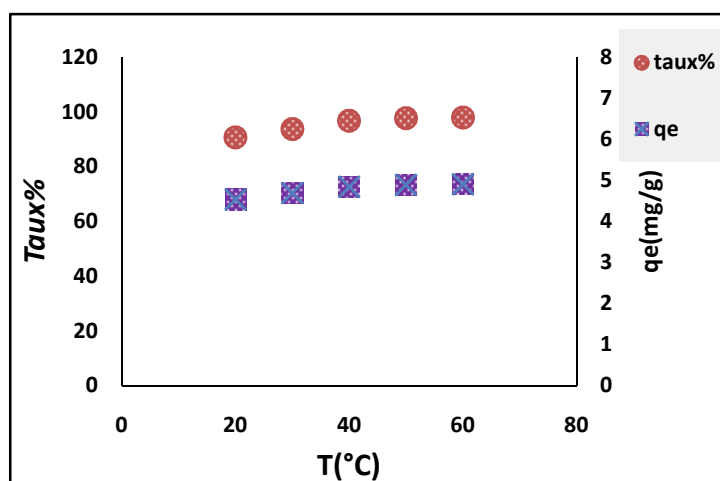
- **Si le pH du milieu est acide ( $pH < 9,75$ ) :** la quantité adsorbée et le taux d'élimination sont élevés, car les groupements fonctionnels de surface de C.A.C seront protonés suite à un excès de protons  $H^+$  dans la solution [115]. Donc la surface de C.A.C est chargée positivement. La force d'attraction électrostatique entre la surface de C.A.C et la forme anionique du NET est sensiblement élevée, ce qui favorise l'adsorption de ce dernier sur les sites actifs du C.A.C [116].
- **Si le milieu est basique ( $pH > 9,75$ ) :** la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination du NET diminuent avec l'augmentation du pH du milieu, car les

groupements fonctionnels de surface de l'adsorbant seront dé-protonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution

[114]. Ainsi, la surface de C.A.C chargée négativement ne favorise pas, dans ce cas, l'adsorption des espèces anioniques à cause de la répulsion électrostatique entre les molécules du NET et la surface de C.A.C [117].

#### V.6.5. Effet de la température :

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [118]. Dans le but d'appréhender le phénomène thermodynamique de l'adsorption de NET par le C.A.C, nous avons effectué des expériences de l'adsorption en variant la température des solutions colorées de 20 à 60°C. Les essais ont été réalisés sur des solutions de NET de 100 ml, à la concentration de 100 mg/L, avec une masse de 2g du C.A.C et à pH initial égal à 5. Ces mélanges sont maintenus sous agitation constante de 500 tr/min.



**Figure V.11.** Evolution de la quantité équivalente et du Taux d'adsorption en fonction de la température ( $m=0,5\text{g}$  ;  $C_0=100\text{mg/l}$ ,  $w=500\text{tr/min}$ ,  $C=100\text{mg/l}$ ).

L'analyse des résultats de la figure (V.11) montre que l'augmentation du taux d'élimination et la quantité adsorbée de 90,73 à 96,84% et 4,53 à 4,84 mg/g respectivement quand la température augmente de 20°C à 40°C, indique que la procédé d'adsorption est endothermique [119]. Ces résultats peuvent être expliqués par l'agrandissement de la taille des pores et l'activation de la surface de l'adsorbant [120].

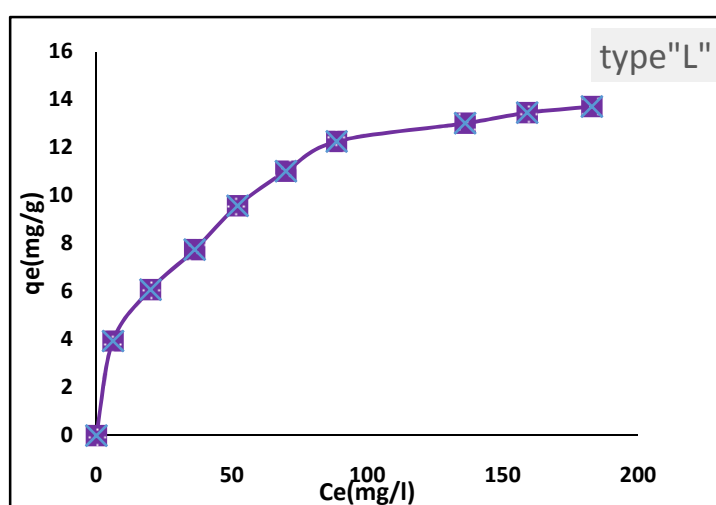
Quand la température augmente, la viscosité de la solution diminue : mobilité des ions augmente. Donc la diffusion des molécules de NET à travers la couche limite entourant le grain

augmente. Ainsi, les molécules de NET peuvent accéder plus rapidement aux sites actifs en surface ou dans les pores du CAC [121].

## V.7. Isothermes d'adsorption :

### V.7.1. Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est construite en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution à pH= 5 et à température ambiante (20°C).



**Figure V.12** : Isotherme d'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur le C.A.C.

La figure (V.12) montre l'isotherme d'adsorption du NET sur le CAC. On voit bien que, pour des faibles concentrations de NET en solution, la quantité adsorbée augmente plus au moins rapidement ensuite se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. Comparée aux isothermes classifiées par Giles et al [122], il s'agit d'une isotherme de type L [123,124].

### V.7.2. Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour décrire l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. Toutefois, pour trouver le modèle qui décrit notre système, nous avons testé les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de DubininRadushkevich.

L'application des quatre modèles choisis a conduit aux résultats présentés dans le tableau (VI.3) dans lequel nous avons rassemblé toutes les constantes de nos modèles ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$ .

Modèle	Paramètres	Les valeurs
<b>Langmuir</b>	$R^2$	0,992
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	15,847
	$K_L(\text{L/mg})$	0,034
	$R_L(\text{L/mg})$	0,13 - 0,82
	$\Delta q$	0,11
<b>Freundlich</b>	$R^2$	0,979
	$K_F(\text{L/mg})$	2,0009
	$1/n_f$	0,384
	$n_f$	2,598
	$\Delta q$	0,029
<b>Temkin</b>	$R^2$	0,969
	$B_T = RT/b(\text{J/mol})$	3,144
	$K_T$	0,44
	$\Delta q$	0,076
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$R^2$	0,674
	$q_s$	10,85
	$E(\text{kJ. mol}^{-1})$	0,25
	$B_{D-R}$	8E-06
	$\Delta q$	0,61

**Tableau V.3** :représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés

La modélisation des isothermes d'adsorption du NET sur le C.A.C par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec sa forme linéarisée  $C_e/q_e = f(C_e)$  [125].

Les valeurs du facteur de séparation  $R_L$  comprises entre 0,13 et 0,82, ( $0 < R_L < 1$ ), indique que l'adsorption est favorable [126].

La constante de Langmuir  $k_L = 0,034$  est faible, nous informe sur la faible affinité de NET par rapport au C.A.C [127].

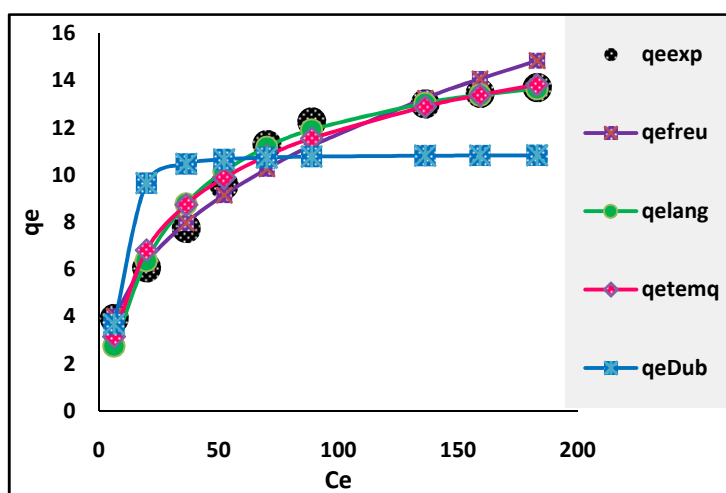
Le modèle de Freundlich sous sa forme linéarisée  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  est appliqué aux isothermes d'adsorption du colorant sur le C.A.C. La valeur du facteur d'hétérogénéité  $\frac{1}{n} < 1$ ; prouve que le processus d'adsorption du NET sur le C.A.C est favorable. Il y a lieu de noter aussi que la valeur de  $K_F$  est importante; ce qui suggère que l'adsorbant a une très grande capacité d'adsorption [128].



Le modèle de Tempkin nous a permis de calculer la valeur de chaleur d'adsorption  $B\tau=3,144 \text{ J.mol}^{-1}$ . Le coefficient de corrélation  $R^2=0,969$ .

En ce qui concerne le modèle de Dubinin-Radushkevich, nous avons calculé une énergie  $E= 0,25 \text{ kJ/mol}$ ; cette valeur inférieure à  $20 \text{ kJ/mol}$  est une caractéristique de la physisorption[129]. Le coefficient de corrélation  $R^2=0,674$ .

Afin de déterminer le modèle qui décrit le mieux le phénomène d'adsorption étudié, nous avons représenté les isothermes théoriques en utilisant les équations des quatre modèles dans lesquels les valeurs des constantes sont présentées dans le tableau (V.3). Les isothermes théoriques ont été comparées aux points expérimentaux (fig.V.13). Il apparaît bien, sur cette figure, que les modèles de Langmuir et de Freundlich se superposent aux points expérimentaux.



**Figure.V.13** : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur C.A.C avec celle obtenue expérimentalement.

Les écarts types normalisés ( $\Delta q$ ) obtenus sont tous faibles ; ils varient de 0,61 pour le modèle de Dubinin-Radushkevich à 0,029 pour le modèle de Freundlich. On note aussi que, à part le coefficient de corrélation du modèle Dubinin-Radushkevich qui est relativement faible, les  $R^2$  des autres modèles tendent vers 1. Toutefois, le meilleur modèle est celui qui assure un coefficient de corrélation élevé et un écart type normalisé faible ( $\Delta q$ ).

Se basant sur l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que les modèles de Freundlich et de Langmuir décrivent bien le procédé d'adsorption du NET sur le CAC.

#### V.8. modélisation de la cinétique d'adsorption:

L'évolution de la quantité d'adsorbat fixé par le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus d'adsorption. Cette dernière, peut être régit par une ou plusieurs étapes et la vitesse du processus est gouvernée par l'étape la plus lente.

Pour interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus.

Pour connaître le mécanisme limitant la cinétique du processus d'adsorption, des corrélations entre les quantités adsorbées et le temps ont été établies. Trois modèles dont le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire ont été testés dans cette étude.

### V.8.1. modèle Cinétique de pseudo-premier ordre :

La cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre est étudiée en le traçant la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps. On suppose, dans ce modèle, que la vitesse d'adsorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [130].

Les résultats obtenus en appliquant ce modèle cinétique sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau : V.4 :** les paramètres de la cinétique de pseudo- premier ordre.

Co (mg/L)	$q_{eexp}$ (mg/g)	$q_{ecal}$ (mg/g)	$K_1$	$\Delta q$	$R^2$
25	4,138	4,29	-0,033	0,28	0,978
50	6,423	8,051	-0,029	1,49	0,953
75	7,937	6,82	-0,033	1,01	0,986

100	9,892	31,27	-0,069	89,53	0,556
125	11,498	6,688	-0,034	3,9	0,966
150	12,683	8,229	-0,03	3,29	0,99
200	13,278	7,702	-0,032	4,16	0,98
225	13,757	3,826	-0,04	7,62	0,93
250	14,217	5,299	-0,023	7,89	0,98

D'après les résultats du tableau V.4, les coefficients de corrélation, en général, sont proches de 1. Cependant, la déviation standard normalisée importante ( $\Delta q$ ) permet de conclure que la cinétique d'adsorption de NET sur le C.A.C ne suit pas le modèle de premier ordre.

### V.8.2. modèle Cinétique de pseudo-second ordre :

Les paramètres de la cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre sont déterminés à partir de la représentation linéaire de  $t/q_t$  en fonction du temps.

Les résultats montrent que la loi cinétique de pseudo second ordre peut simuler l'évolution temporelle de la quantité fixée de colorant dans l'adsorbant. Le modèle pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

La constante de vitesse d'adsorption  $K_2$  ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre  $q_e$  sont déterminées graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant :

**Tableau V.5 :** Les valeurs des paramètres du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

$C_i$ (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$K_2$	$h$	$\Delta q$	$R^2$
25	4,138	4,131	0,0124	0,25	0,07	0,991
50	6,42	6,37	0,0072	0,36	0,14	0,986

75	7,93	7,92	0,009	0,66	0,08	0,995
100	9,89	9,88	0,0076	0,86	0,08	0,994
125	11,49	11,52	0,01	1,47	0,06	0,998
150	12,68	13,75	0,0114	2,33	0,63	0,998
200	13,27	13,23	0,0097	1,87	0,06	0,998
225	13,75	13,75	0,011	2,33	0,084	0,998
250	4,21	14,07	0,011	2,53	0,1	0,998

Le tracé de  $t/qt=f(t)$  pour toutes les concentrations étudiées donnent. En se basant, sur les coefficients de corrélation obtenus proche de l'unité d'une part, et les valeurs de la déviation normale standard inférieure à 5%, d'autre part, nous pouvons conclure que le système étudié suit la cinétique de pseudo-second ordre.

Pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique), nous nous sommes référées à l'équation :  $\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ . Sachant que si  $4 < E_a < 40$  KJ/mol le processus d'adsorption est physique et que si  $40 < E_a < 800$  KJ/mol le processus est chimique [131]. En effet, le tracé du graphe  $\ln K_2 = f(1/T)$ , nous a permis de déterminer  $E_a = 36,045 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , indiquant que le processus d'adsorption du NET sur le CAC est de type physique [132].

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale d'adsorption  $h$  (mg/g. min) à l'aide de l'équation suivante :

$$h = K_2 \cdot qe^2(V.1)$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg .min).

La valeur de la vitesse initiale d'adsorption ( $h$ ) augmente de 0,25 mg/g.min à 2,53 mg/g.min quand la concentration de NET passe de 25 mg/L à 250 mg/L indique que les interactions adsorbant-adsorbat sont de type électrostatique.

### V.8.3. modèle de diffusion interne ou intraparticulaire :

L'application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales permet de tracer  $q_t = f(t^{0,5})$ . Les résultats obtenus, pour les différentes concentrations initiales, sont représentées dans le tableau (V.6) :

**Tableau V.6:** Les valeurs des paramètres du modèle diffusion intra-particulaire.

C <sub>i</sub> (mg/l)	q <sub>e</sub> ,(exp) (mg/g)	q <sub>e</sub> ,(cal) (mg/g)	K <sub>d2</sub>	I	R <sup>2</sup>	K <sub>d3</sub>	R <sup>2</sup>	ARE
25	3,93	4,134	0,36	0,47	0,98	0,037	0,96	0,03
50	6,423	6,414	0,53	0,76	0,99	0,05	0,86	0,003
75	7,937	7,936	0,67	1,54	0,98	0,06	0,9	0,01
100	9,89	9,92	0,809	2,19	0,99	0,123	0,71	0,008
125	11,498	11,49	1,09	2,53	0,97	0,06	0,92	0,01
150	12,68	12,72	1,052	3,29	0,98	0,17	0,83	0,006
200	13,27	13,25	0,92	4,9	0,97	0,1	0,89	0,008
225	13,75	7,82	0,69	7,11	0,99	0,12	0,91	0,006
250	14,21	14,2	0,57	8,28	0,98	0,19	0,89	0,002

On remarque que les coefficients de corrélation sont proches de 1 et les erreurs sont faibles. Il faut rappeler que lorsque le tracé de  $q_t = f(t^{0,5})$  est une droite qui passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption [133]. Il paraît évident, d'après les courbes obtenues pour différentes concentrations initiales, que l'adsorption du NET se déroule en trois étapes. La première étape qui passe par l'origine est attribuée au transfert de matière, par diffusion du NET au sein de la solution vers la phase liquide située au voisinage de la surface du C.A.C, c'est la diffusion externe.

La deuxième correspond à la diffusion de l'adsorbât à travers le film de liquide qui entoure le grain du C.A.C. La troisième étape correspond à la diffusion du NET dans les pores du C.A.C.

La valeur de l'intercepte (I) augmente de 0,47 à 8,28 quand la concentration de NET passe de 25 mg/L à 250 mg/L c'est-à-dire que l'épaisseur de la couche de diffusion, augmente avec l'augmentation de la concentration de NET en solution.

Afin d'étudier la contribution de la résistance dans le film à la cinétique d'adsorption du NET, les données cinétiques de l'adsorption ont été analysées par le modèle de Boyd de diffusion dans le film.

$$B_t = -0,4977 - \ln(1-F) \quad (\text{V.2})$$

Où :  $F = q_t/q_e$

Avec :

F : fraction adsorbée du soluté aux différents temps,

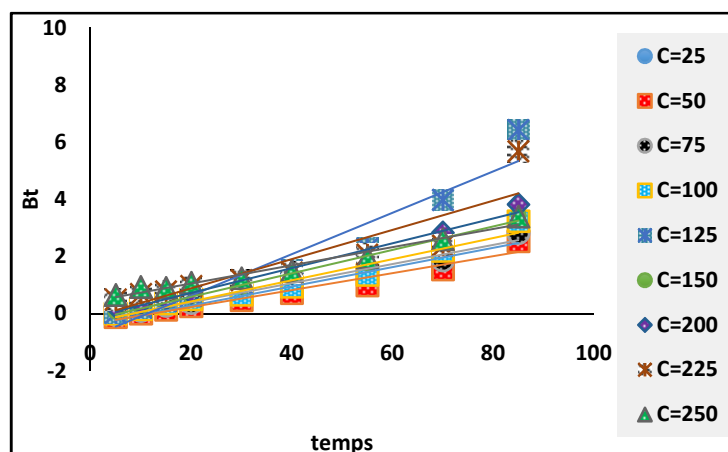
$q_t$  : quantité adsorbée à l'instant t (mg/g),

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$B_t$  : fonction mathématique de F.

Sachant que si l'évolution de  $B_t$  en fonction du temps est une droite qui passe par l'origine alors l'hypothèse est vérifiée et la diffusion dans les pores est l'étape limitante, sinon c'est la diffusion externe qui tient le contrôle [134].

Le tracé de  $B_t$  en fonction du temps est représenté par la figure (V.14):



**Fig.V.14.**le tracé de  $Bt$  en fonction de temps

Comme on peut le constater sur cette figure, les tracés obtenus sont des droites de coefficient de corrélations élevés mais qui ne passent pas par l'origine, indiquant que la diffusion dans le film joue un rôle important dans le contrôle de la cinétique d'adsorption. Ainsi, on peut conclure que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la diffusion dans le film et à l'intérieur des pores.

### V.9. paramètres thermodynamiques:

Afin de déterminer la nature du processus d'adsorption, nous avons réalisé une étude thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus. Pour cela, les propriétés thermodynamique (l'enthalpie échangée, l'énergie libre et l'entropie) de NET sur le C.A.C ont été calculées à partir des relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_d \text{ (V.3)}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \text{ (V.4)}$$

La constante d'équilibre ( $k_d$ ) du processus d'adsorption est égale au rapport  $q^e/c_e$ .

L'enthalpie échangée ( $\Delta H^\circ$ ) est déterminée à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant  $\ln k_d$  en fonction de  $1/T$ .  $\Delta G^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont déterminés à partir des équations ci-dessus.

Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau (V.7).

**Tableau V.7 :** Les paramètres thermodynamique.

T (°K)	$\Delta G^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> K <sup>1</sup> )
293	-0,084	0,145
303	-0,595	0,001
313	-3,08	0,009

323	-4,6	0,014
333	-5,322	0,015
$\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	42,66	

L'application de l'équation de van 'tHoff a permis de calculer l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$ . Cette dernière est égale à 42,66 KJ.mol<sup>-1</sup>. D'après ce résultat, nous constatons que le signe de ( $\Delta H^\circ$ ) obtenu est positif, ce qui signifie que nous sommes bien en présence d'un phénomène endothermique. Les valeurs négatives de l'enthalpie standard ( $\Delta G^\circ$ ) confirment la nature spontanée du processus d'adsorption. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature. Par ailleurs, la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Des résultats semblables ont été rapportés par Yavuz et al [135]. Les auteurs rapportent que les valeurs positives de l'entropie peuvent être dues à quelques changements structurels sur l'adsorbant et l'adsorbé pendant le processus d'adsorption.

#### V.10. Conclusion :

Cette présente étude montre que le charbon actif commercial pourrait être utilisé pour l'élimination des colorants organiques. Son efficacité d'adsorption à pH acide est prouvée pour le colorant anionique (le noir d'eriochrome T). Les rendements s'améliorent lorsque la masse du C.A.C, la vitesse d'agitation et la température sont augmentés, ainsi que les concentrations plus élevées influencent sur le rendement d'élimination du NET. Les études cinétiques du NET sur le C.A.C, montre que le temps d'équilibre est de 100 min.

Les modèles de Langmuir, Freundlich, permettent une bonne description du processus d'adsorption du NET sur le C.A.C et le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbé étudié.

Les expériences ont mis en évidence que le C.A.C est plus efficace, et que le colorant anionique (NET) est mieux adsorbé par le C.A.C. Le calcul des paramètres thermodynamiques montre que l'adsorption est spontanée et endothermique.



**Conclusion**

## Conclusion générale :

Cette présente d'étude avait pour objectif principal l'utilisation du CAC dans l'adsorption de colorant anionique susceptible d'être présent dans les rejets industriel, nous a permis de tirer quelques éléments nécessaires et importants en se basant sur les principaux résultats suivants :

- La caractérisation de l'adsorbant :
  - a. la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier a permis d'identifier les principales fonctions de surface du CAC.
  - b. Et le  $pH_{pzc}$  a permis de prédire le pH du milieu où l'adsorption du NET sur le CAC est favorable.
- L'étude préliminaire de l'adsorption du NET sur le CAC nous donne les paramètres permettant une adsorption optimale :
  - a. un temps d'équilibre de 100min ;
  - b. La quantité maximale de colorant adsorbée est estimée à 15,84 mg/g ;
  - c. une masse optimale de C.A.C de 2 g ;
  - d. une vitesse d'agitation de 175 tr/min ;
  - e. un milieu acide ( $pH < pH_{pzc}$ ) favorise l'adsorption du NET ;
- L'étude des isothermes indique :
  - a. l'isotherme du NET est de type « L », il indique que l'adsorption se fait en monocouche ;
  - b. les modèles de Langmuir et de Freundlich simulent parfaitement le procédé d'adsorption du NET sur le CAC ;
- L'étude cinétique démontre que :
  - a. l'adsorption du NET sur le CAC suit le modèle de pseudo-second ordre ;
  - b. la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante.
- L'étude thermodynamique montre que :
  - a. l'adsorption du NET sur le CAC est de type physique ;
  - b. la nature de l'adsorption est endothermique et spontanée ;
  - c. l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) positive indique une augmentation de l'aspect aléatoire des interactions dans la couche de diffusion durant le processus d'adsorption.

# Références bibliographiques

- [1] M.A.Rolando, R.Malherbe ; Adsorption and diffusion in nanoporous matériels ; Edition: CRC Press ; Taylor et Francis Groupe ; (2007).
- [2] P. Wuithier ; Raffinage et génie chimique ; Edition Technip ; Paris ; (1972).
- [3] F. Edeline; L'épuration physico-chimique des eaux : théorie et technologie ; Edition Cebedoc ; Lavoisier ; (1992).
- [4] M.A.Slasli ; Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale; Université de Neuchatel; Suisse ; (2002).
- [5] M. Djebbar ; Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants ; Thèse Doctorat ; Université d'Oran ; (2014).
- [6] J.Bechac ; B. Mercier ; P.Nuer ; Traitement des eaux usées ; Ed: Eyrolles ; (1984).
- [7] S. Laurette ; Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O, N-glycosylation : Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides ; Thèse Doctorat ; Université de Limoge ; France ; (2004).
- [8] R N.Young; R.G.Cloutier; P. Wity; C. Geot. J; 25 (1993) 33-45.
- [9] W.J.Weber; B. M.Vanvliet; A.Arbor; Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I; Water resources and Environmental engineering; 17 (10) (1983) 1433-1441.
- [10] C.D.S.Tomlin; The pesticide manual; a world compendium; British Crop Protection Council; Farnham; Survey; 11<sup>eme</sup> Edition; (1997) 68-125.
- [11] W.J. Weber; B.M. Vanvliet; Conventional purification water process in particular to remove dissolved; Ed: I.H. Suffet; M.J. Mc Guirel; 55 (1998) 80-115.
- [12] D.Flora; K.E.Wetterhahn; Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity; Lif Chemi Reports; 7 (1989) 169-244.
- [13] N.Yahiaoui ; Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium : hydroxyapatite et charbon actif ; Mémoire de magister ; Université M. Mammeri de Tizi Ouzou ; (2012).
- [14] E.Guibal; Separation and Purification Technology; Sep Purif Technol; 38 ( 2004) 43.
- [15] M.A. Rashid; D.E. Buckley; K.R.Robertson; Decantaminaton of textile wastewater by powdered activaded carbon; Geoderma; 8 (1992) 11-18
- [16] T. Sato; R.Ruch; Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption; Ed: Dekker. New York; Surfactant Science Series; 9 (1980).

- [17] T.C. Chiou; L.J.Peters; V.H.Freed; A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds; *J. Environmental Science and Technology*; 11 (1979) 475 –478.
- [18] E.L. Slejko; M.Dekker; Adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application; Ed: M.Dkker. New York; (1985) 135.
- [19] C. H. Giles; T. H. Macewan; D.Smith; The reaction of 1-methylene-4-t-butylcyclohexane with lead tetra-acetate ; *J. Chem .Soc*; (1960) 3973-3993.
- [20] S. Brunauer et al ; Theory of the van der Waals adsorption of gases ; *J .Am .Chem .Soc*; 62 (1940) 1723.
- [21] F. Carrasco-Marin; A. Mueden; T. A. Centeno; F. Stoeckli; C. Moreno-Castilla; Active carbon; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93 (1997) 2211-2215.
- [22] R. Desjardins ; Le traitement des eaux ; 2<sup>eme</sup> Edition ; Ecole Polytechnique de Montréal; (1997).
- [23] I. Langmuir; The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids; *Journal of the American Chemical Society*; 38 (1) (1916) 2221 – 2295.
- [24] M. Dogan; M. Alkan; Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite; *Journal of Colloid and Interface Science*; 267 (1) (2003) 32 – 41.
- [25] F. A. Al-Rub; M. Kandah; N. Al-Dabaybeh; Nickel removal from aqueous solutions using Sheep Manure Wastes; *Engineering in Life Science*; 2 (4) (2002) 111 –116.
- [26] K. Hall; L. Eagleton; A. Acrivos; T. Vermeulen; Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions; *Ind. Eng. Chem. Fundamen*; 5 (1966) 212–223.
- [27] A. Günay; E. Arslankaya; I.Tosun; Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics; *J. Hazard. Mater*; 146 (2007) 362–371.
- [28] J. Avom; J. K.Mbadcam ; M.R.L. Matip; P. Germain; Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale ; *African Journal of Science an Technology (AJST)*; Science and Engineering Series; 2 (2) (2001) 1-7.
- [29] C. H. Giles, D. Smith; A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical; *journal of Colloid and Interface Science*; 47 (1974) 755-765.
- [30] M.I. Tempkin, V. Pyzhev; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst; *Acta . Phys. Chim. USSR* ; 12 (1940) 327–356.

- [31] F. Errassifi ; Mécanismes d'adsorption du risedronate par des phosphates de calcium biologique : application aux biomatériaux ; Thèse Doctorat. Université Cadi Ayya de Marrakech ; (2011).
- [32] V. KIR EEV ; cours de chimie physique ; Edition MIR ; URSS; (1975).
- [33] S. Bruanuer; P.H. Emmett; E. Teller; Adsorption of gases in multimolecular layers; J. Amer. Chem. Soc; 60 (1938) 309–316.
- [34] M.M. Dubinin; The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface; Chem. Rev; 60 (1960) 235–241.
- [35] M. Kousha; E.Daneshvar; M. Salar-Sohrabi. M.Jokar; A.Bhatnagar; Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum Marginatum*; Chem. Eng. J; 192 (2012) 67–76.
- [36] Z.Shahryari, A.S.Goharrizi; M. Azadi; Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes; International Journal of Water Resources and Environmental Engineering; 2 (2010) 016-028.
- [37] R. Cavet ; Le sol - Propriétés et fonction ; Tome 1 ; Edition : France Agricole ; (2003).
- [38] S.J. Allen; G.Mckay; K.Y.H. Khander; Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite ;J. Chemical Technology and Biotechnol; 45 (1989) 291.
- [39] Y.S. Ho;G. McKay; Pseudo-second order model for sorption; Process Biochemistry; 34 (1999) 451-465.
- [40] A. Aarfane; A. Salhi; M. El Krati; S. Tahiri; M. Monkade; E.K. Lhadi; M. Bensitel; Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red 195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium; J. Mater. Environ. Sci. 5; (6) (2014); 1927-1939.
- [41] M. Kousha; E.Daneshvar; M.Salar-Sohrabi. M.Jokar; Bhatnagar; Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*; Chem. Eng. J; 192 (2012 ) 67–76.
- [42] K.S. Vijay; N.T. Perm; Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water; Journal of Chemical Technology Biotechnology; 69 (3) (1997) 376 – 382.
- [43] B.K. Nandi; A. Goswami; M.K Purkait; Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies; Applied Clay Science; 42 (3-4) (2009) 583– 590.
- [44] N.Sedira Nora ; Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ; Mémoire Magister ; Université M.C Massaadia de Souk-Ahras ; (2013).

- [45] L. Robert ; D.M. Ruthven; John Wiley; Principles of adsorption and adsorption proces; Techniques de l'ingénieur ; 3 eme Edition : John Wiley and sons. New-York; (1984).
- [46] M.O. Benabderrahmane ; Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus) ; Ingénieur d'état ; Ecole Nationale Supérieure Olytechnique ; (2006).
- [47] F.Rauch; M. Donish; chitosanin: An introduction to biomaterials; Ed : CRC press ; 14 (2006) 249.
- [48] H.F. Stoeckli ; Microporous carbons and their characterization: The present state of the art ; Carbon ; 28 (1990) 1-6.
- [49] M. Gueye ; J. Blin ; C. Brunshwig ; Etude de synthèse des charbons actifs à partir de biomasse locales par activation chimique avec  $H_3PO_4$  ; journées scientifiques du 2iE. Ouagadougou ; 6 eme Edition : Sud science et technologies ; 4-8 avril, 2011.
- [50] D.W.Van Krevelen; Coal typology, chemistry, physics, constitution; Ed: Elsevier ; Amsterdam (1993).
- [51] N. Heymans; H-H.K-B.von Schmeling; H-H. Kausch; C-J. Plummer; P. Decroly; Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques ; PPUR presses polytechniques ; (2001) 657.
- [52] M. Deul; C.S. Ansell; Occurrence of minor elements in ash of low-rank coal from Texas, Colorado, North Dakota and South Dakota; Geol. Surv. Bull; 1036 (1956) 155-172.
- [53] A.R. Scott ; Hydrogeologic factors affecting gas content distribution in coal beds; International Journal of Coal Geology 50 (2002) 363-387.
- [54] C. Jeger ; J.J. Liabeuf ; Gisement et dégagement de grisou ; Revue de l'Industrie Minérale ; Spécial Mine ; 76 (2) (1976) 1-29.
- [55] M. A. Slasli ; Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale ; Thèse Doctorat ; Université de Neuchâtel ; Faculté de science ; (2002).
- [56] H. U. Z; M.P.Srinivasan; Mesoporous high-surface-area activated carbon; Microporous and Mesoporous Materials; 43 (2001) 267-275.

- [57] F. Stuber; J. Font; A.Fortuny; C.Bengoa; A. Eftaxias; A.Fabregat; Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater ; Journal of chemical technology ; 17 (2005).
- [58] Breck; W. Donald; Zeolite molecular sieves structure; chemistry and use; John Wiley and sons. New-York ; (1974).
- [59] S. Brunauer ; P.H. Emmett; T.J.Teller; Adsorption of gases in multimoléculaire layers ; J. Amer; Chem. Soc; 60 (1938) 309-320.
- [60] S. Tahiri ; Traitement et valorisation des déchets solides industriels ; Thèse Doctorat ; Faculté des Sciences Ain Choch ; Casablanca ; (2014).
- [61] E. F. Ibañez ; Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous ; Thèse Doctorat ; Université de Neuchâtel ; (2002).
- [62] H. L. Pape ; Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active : Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion ; Thèse Doctorat ; Université de Limoges ; (2003).
- [63] S.E. Bailey; T.J. Olin; M. Bricka; D.D. Adrian; A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals; Water research; 33 (11) (1999) 2469–2479.
- [64] O. Hamdaoui; Batch study of liquid phase adsorption of methylene blue using cedar; J. Hazard. Materials; 135 (2006) 264–273
- [65] O.Gulnaz; A. Kaya; F. Matyar; B.Arikan; sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge; J. Hazardous.Materials; 108 ( 2004) 183–188.
- [66] M. Otero; F. Rozada; L.F. Calvo; A.I. Garcia; A. Moran; Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludges ; J. Biochem. Eng; 15 (2003) 59-68.
- [67] M.Streat; J.W.Patrick; M.J.Comporro-Perez; Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons ; Water research; 29 (1995) 467-472.
- [68] G. San Miguel; G.D. Fowler; C.J. Sollars; Adsorption of organic compounds from solution by activated carbons produced from waste tyre rubber-Sep; Sci. Technol; 37 (2002) 663-676.



- [69] M.Shimada; H.Hamabe; T.Iida; K. Kawarada; T .Okayama; The properties of activated carbon made from waste newsprint paper ; J. Porous Mater; 6 (1999) 191-196.
- [70] V.J.P.Poots; G.McKay; J.J.Healy; The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents-peat; Water Research; 10 (1976) 1061-1066.
- [71] J.L. Grossiord ; Caractérisation rhéologique de la gélification d'alginate et de chitosane : effet de la température ; Rhéologie ; 2 (2002) 46-51.
- [72] E.A. Raldwin; M.O.Nisperos-carriedo; R.A.Baker; Use of edible coating to preserve quality of lightly (and slightly) processed product; Food science and Nutrition; 35 (6) (1995) 509-523.
- [73] G.A.F.Roberts; Structure of chitin and chitosan: chitin chemistry; Ed: Ted by GAF Roberts; Mac Millan Press; (1992) 1-53.
- [74] C.Creuzet ; R. Azély velty ; M.Rinaudo : synthèse et étude d'hydrogels thermosensibles obtenus par modification chimique contrôlée du chitosane ; Thèse de Doctorat ; (2006)
- [75] M.J. zohuriaan-meher; advances in chitin and chitosan modification through graft copolymerization; journal polymer Iranian; 14(3) (2005) 235-265.
- [76] G. El-Khamssa ; Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux adsorbants non conventionnels et à faible coût ; Thèse Doctorat. Université B. Mokhtar Annaba ; (2013).
- [77] M.S. Chiou; P.Y. Ho; Y. Lih; Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads; Dyes and Pigments; 60 (2004) 69-84.
- [78] C.C.Perrat. Devenir des pesticides dans les sols : Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ; Mémoire de DEA ; Laboratoire de Chimie, Physique et environnement ; INSA Lyon (2001).
- [79] L. Scranoa ; Transformations photochimiques des diphényl-éthers en phase liquide et sur support solides ; thèse Doctorat; Université Claude Bernard de Lyon ; (1997).
- [80] Fiani ; Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur ; INPG-EMSE. Saint-Etienne ; France ; (2000).
- [81] E. Vulliet ; Etude des dégradations photochimique et photocatalytique d'un herbicides de la famille des sulfonilurées ; Thèse Doctorat; Université Claude Bernard; (2002).

- [82] Industrial alumina chemicals, ACS Monograph. 184 (1986).
- [83] M.O. Adebajo; R.L. Frost; J.T. Klopogge; O. Carmody; S. Kokot; S; Porous materials for oil spill cleanup: A review of synthesis and absorbing properties ; J.Porous Mater; 10 (2003) 159-170.
- [84] C. Marjorie ; Chimie organique moderne ; Editions : Inter ; Paris ; (1977).
- [85] W. Karl W ; Chimie organique ; Edition : Eyrolles ; (1981).
- [86] Recueil des normes françaises de textiles ; Code de solidité de teinture et impression ; 4<sup>eme</sup> Edition : Afnor ; (1985).
- [87] J. Lederer ; Encyclopédie de l'hygiène alimentaire ; Tome 4 ; Edition : Nauwewelears ; S.A. Malone; (1986).
- [88] N. Azbar; T. Yonar; K. Kestioglu; Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colourremoval from a polyester and acetate fiber dyeing effluent ; Chemosphere; 55 (2004) 35-43.
- [89] C. Bauer ; P.Jacques ; A.Kalt ; Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub> ; Journal of Photochemistry and Photobiology A ; 140 (1)(2001) 87-92.
- [90] R. Perrin ; Scharff ; J. P ; Chimie industrielle 1 ; Edition : MASSON ; PARIS ; (1993).
- [91] S. Moncada; R.M. Palmer; E.A. Higgs; Nitric oxide: physiology, pathophysiology and pharmacology ; Pharmacol Rev; 43 (1991) 109–142.
- [92] W.J. Weber; B.M.Vanvliet; Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase; Ed: I.H.suffet; M.J.Mc guirel; (2010).
- [93] U.K.Tragneg; M.T. Suiclan; Evaluation of surface and film diffusion: Coefficients for carbon adsorption ; *Water Research* ; 23 (1989) 267-273.
- [94] M. Stolte; M. Vieth; Acta Endosc; 31 (2) (2001) 125–130.
- [95] J. Shore; Colorant and auxiliaries: Organic chemistry and application properties; 2<sup>eme</sup> Edition; Formerly of BTTO/Shir ley and ICI Dyes (now Dy Star); society of dyers and colourists; Manchester; (1) (2002).
- [96] M. S.Boumaza ; Optimisation et Modélisation de la fabrication du Charbon actif : Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse ; mémoire Magister; Université des Sciences et de la Technologie de H. Boumediene ; (2011).
- [97] L. H. Needles; Textile fibres, dyes, finishes, and processes; University of Davis California; (1986).

- [98] M. Lemonnier ; M. Viguiier ; Les textiles et leur entretien ; 7<sup>ème</sup> Edition : Jacques Lanore ; Paris ; (2002) 104-105.
- [99] J. Levisalles ; B. Castro, P. Caubère ; M. Josefowicz ; Chimie organique, 3.composés Organiques complexes ; Editions : Flammarion Sciences; Paris ; (1974) 232-235.
- [100] S. Papic S; N.Koprivanac N; A.L.C.Bozic; Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant; Color. Technol ; 116 (2000) 352-358.
- [101] M.N. Crepy ; Dermatoses professionnelles aux colorants ; Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle ; Hôpital Cochin (2004).
- [102] R.G. Zepp; D.M. Cline; Environment; Sci. Tech; 11 (1997) 359-366.
- [109]: K. Hunger; industrial dyes, chemistry, proprieties and applications; Ed: Wiley vch (2003).
- [103] S. Barclay; C. Buckley; Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group; University of Natal Durban for the South African; Water Research Commission; 1 (2000).
- [104] T. Kurbus; Y.M. Slokar; E.A.M. Lemarechal; The study of the effect of the variables on  $H_2O_2$  / UV decoloration of vinylsulphone dye; part II. Dyes Pigments ; 54 (2002) 267.
- [105] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard ; Pilot-scale peroxidation ( $H_2O_2$ ) of sewage sludge ; Journal of Hazardous Materials ; 98 (2003) 91-106.
- [106] E. Z. Guivarch ; Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrichimique d'oxydation avancée, électro-fenton : application à la minéralisation des colorants synthétiques ; Thèse Doctorat ; Université de Marne La-Vallée ; (2004).
- [107] M. Auta; B.H. Hameed; Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue; Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.
- [108] Y. Hamzeh; A. Ashori; E. Azadeh; Abdulkhani; A. Removal of acid Orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent; Mater. Sci. Eng; 32; (2012) 1394–1400.
- [109] A. Aarfane; A. Salhi; M. El Krati; S. Tahiri; M. Monkade; E.K. Lhadi; M. Bensitel; Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red 195 and Methylene blue dyes on flyash and botton ash in aqueous medium; J. Mater. Environ. Sci. 5 (6) (2014) 1927-1939.
- [110] S.Sundar Baral; Adsorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution using Various Adsorbents; Thèse Doctorat; Institute of Minerals and Materials Technology (Council of Scientific & Industrial Research); Bhubaneswar; India; 751 013 (2007) 106.
- [111] W. T. Tsai; C. W. Lai; K. J. Hsien; Adsorption kinetics of herbicide paraquat from aqueous solution onto activated bleaching earth; Chemosphere; 55 (6) (2004) 829-837.

- [112] A. Goudarzi; G. Motedayen Aval; R. Sahraei; H. hmadpoor; Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells; *Thin Solid Films*; 516 (2008) 4953-4957.
- [113] V.S. Mane; I.D. Mall; V.C. Shrivastava; Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash; *J. Environ. Manage*; 84 (2007) 390-400.
- [114] R.D. Combes; R.B. Haveland-Smith; *Mutation Research; Reviews in genetic toxicology*; 98 (2) (1982) 101-243.
- [115] J. Ma; F. Yu; L. Zhou; L. Jin; M.X. Yang; J.S. Luan; Y.H. Tang; H.B. Fan; Z.W. Yuan; J.H. Chen; Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes; *Appl.Mater.Interfaces* ; 4 (2012) 5749-5760.
- [116] N.Y.Mezenner ; Z.Bensaadi ; H.Lacha ; A.Bensmaili ; Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorecalcitrants en milieu aqueux ; *Larhyss Journal* ; ISSN 1112-3680 ; (11) (2012) 12.
- [117] Jie Fu; Youg-Jun Chen; Jun-Yi Ju; Qing-Shan Li; Shu-Qing An; Hai-Liang Zhu; Treating Dye Waste Water of Reactive Brilliant Red k-2BP by Cetyltrimethylammonium Chloride- Modified Bentonite With Polyacrylamide Flocculant; *Polish J. of Environ. Stud*; 20 (1) (2011) 61-66.
- [118] G.Rytwo; E.Ruiz-Hitzky; Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite ; *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*; 71 (2003) 751-759.
- [119]: F. Wu; R. Tseng; R. Juang; Pore Structure and Adsorption Performance of the Activated Carbons Prepared from Plum Kernels; *Journal of Hazardous Materials*; 69 (3) (1999) 287-302.
- [120] M.H.Karaoglu ; M.Dogan ; M.Alkan ; Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite; *desalination*; 256 (2010) 154-165.
- [121] R.Cavet ; *Le sol - Propriétés et fonction* ; Tome 1 ; Edition : France Agricole ; (2003).
- [122] A. Dąbrowski ; P. Podkościelny ; Z. Hubicki ; M. Barczak ; Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review; *Chemosphere*; 58 (2005) 1049-1070.
- [123] R. Baccara ; J. Bouzida ; M. FekiB ; A.Montiela ; Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions ; *Journal of Hazardous Materials* ; 162 (2009) 1522-1529.
- [124] Y. S. HO; G. McKay; Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat; *Chemical Engineering Journal*; 70 (2) (1998) 115-124.

- [125] C. H. Giles; D. Smith; A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical; journal of Colloid and Interface Science; 47 (1974) 755-765.
- [126] O.Hamdaoui; Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick; Journal of Hazardous Materials; 135 (2006) 264–273.
- [127] W. Fritz; E.U. Schlunder; Simultaneous adsorption equilibria of organic solutes in dilute aqueous solution on activated carbon; Chem. Eng. Sci; 29 (1974) 1279–1282.
- [128] R.Papin ; Traité de procédés unitaires, Adsorption ; J. 2730-1, J. 2730-2, J. 2730-5, J. 2730-9 ; Techniques d'ingénieur ; 1990.
- [129] H. Nollet; M. Roels; P. Lutgen; P. Van der Meeren; W. Verstraete; Removal of PCBs from wastewater using fly ash; Chemosphere; 53 (6) (2003) 655– 665.
- [130] W.J. Weber; P.M.Mc. Ginley; L.E. Katz; Sorption phenomena in subsurface systems : concepts, models and effects on contaminant fate and transport ; Water Res; 25 (1991) 499-528.
- [131] V. Smirnov ; Géologie des minéraux utiles ; Ed : Technip ; (1988).
- [132] S.L.C.Ferreira; H.M.C.Andrade; H. C. dos Santos; characterization and determination of the thermodynamic and kinetic properties of the adsorption of the molybdenu (VI)-carmagite complex onto active carbon; Journal of colloid and interface science; 270 (2004) 276-280.
- [133] A. Oscan; A. S.Ozcan; S. Tunali; T.Akar; I. Kiran; Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper (II) ions onto seeds of capsicum annum; Journal of hazardous materials; 124 (2005) 200-208.
- [134] Y. Onal ; C Almil Basar ;C. Sarici Ozdemir ; investigation kinetics mechanism of adsorption malachite green onto activated carbon, J. Hazrd ater ; 146 (2007) 1535 1544.
- [135] O. Yavuz; Y. Altunkaynak; F. Guzel; Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solutions by kaolinite; Water research; 37 (2003) 948-952.

# Annexes

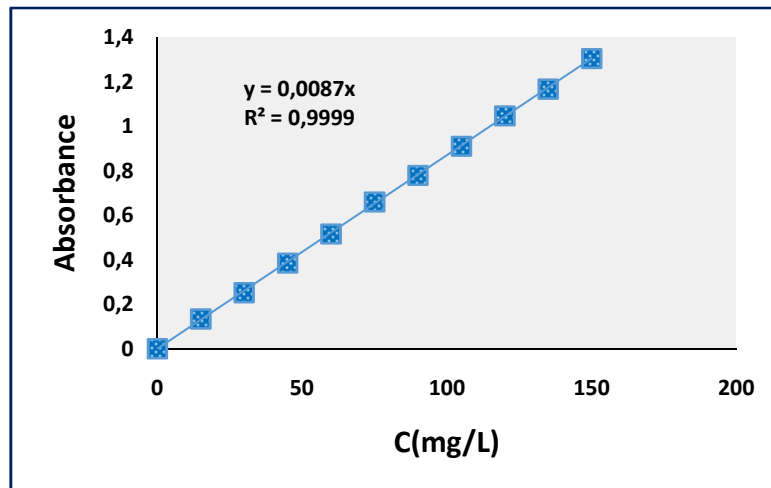


Figure 1 : Courbe D'étalonnage pH=2 ( $\lambda=505\text{nm}$ )

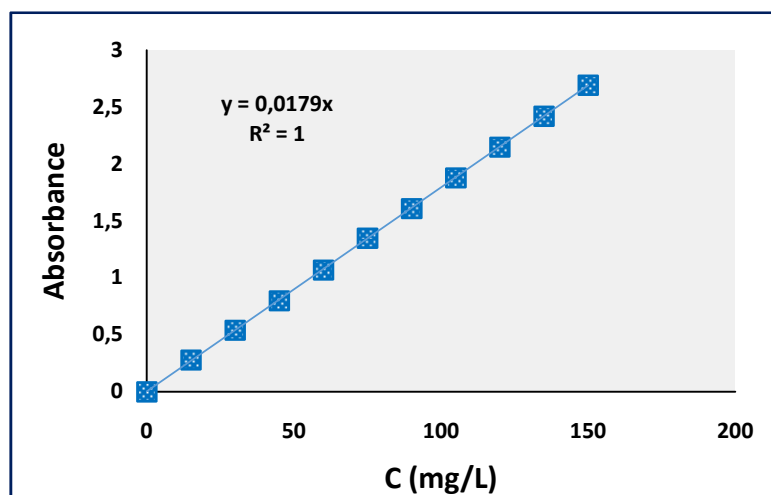


Figure 2 : Courbe D'étalonnage pH=5 ( $\lambda=523$ )

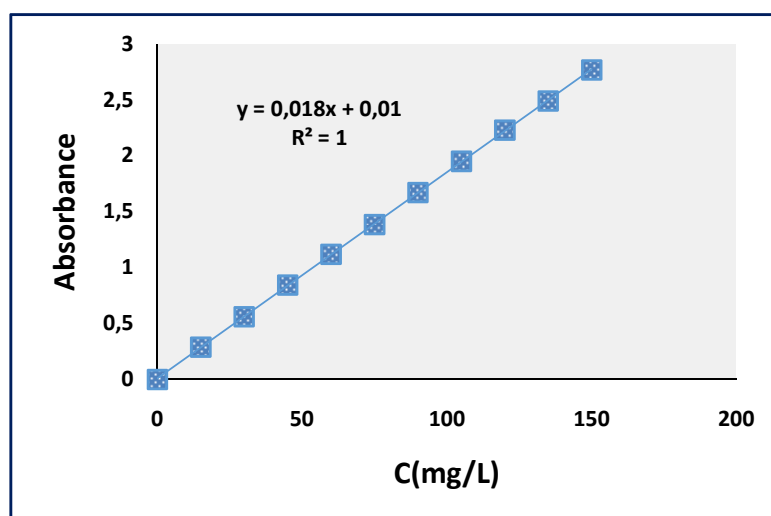
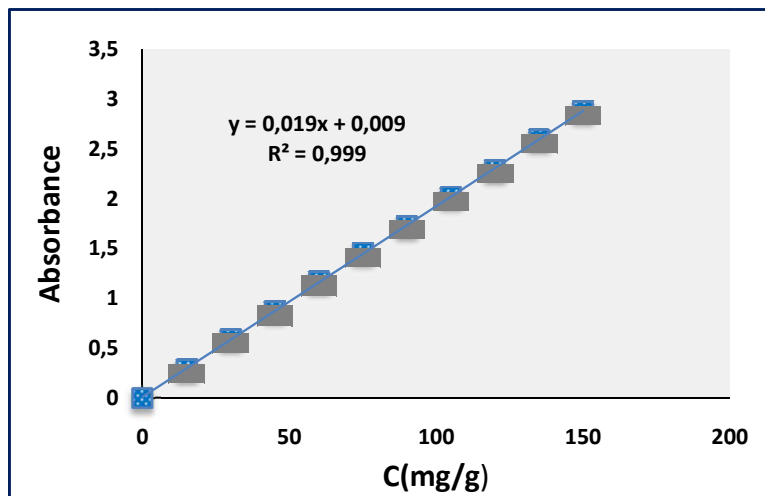
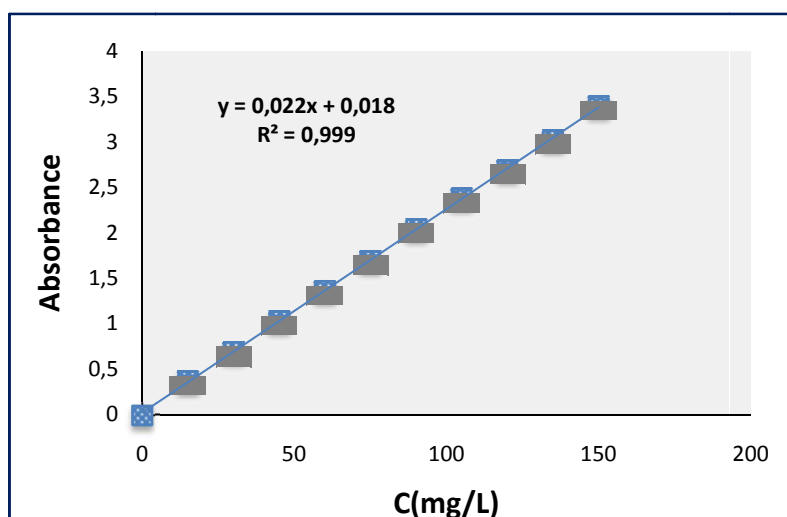


Figure 3 : Courbe D'étalonnage pH=7 ( $\lambda=534,5$ )

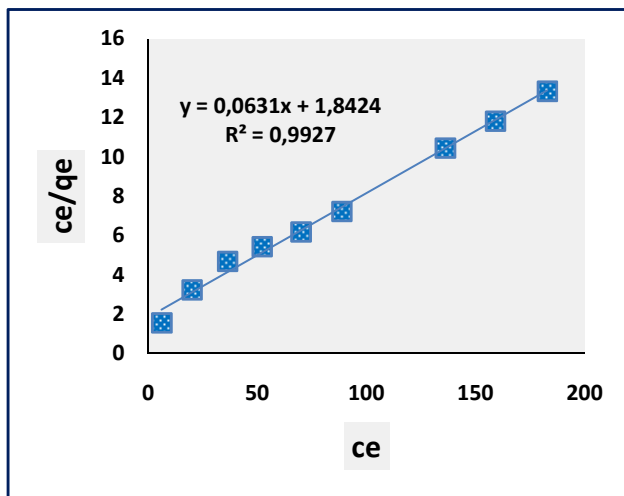


**Figure 4:** Courbe D'étalonnage pH=9 ( $\lambda=562\text{nm}$ )

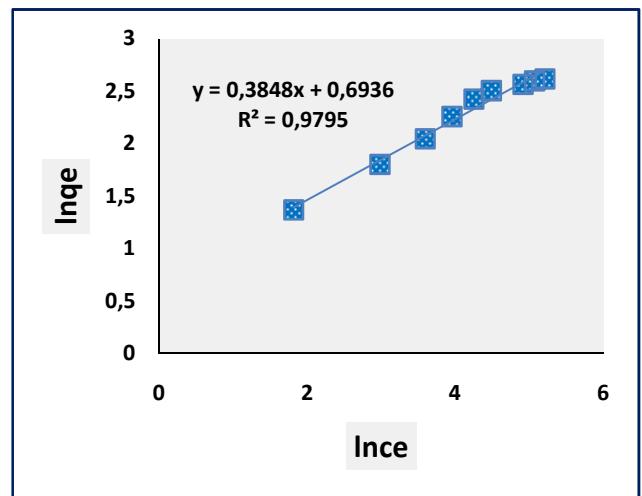


**Figure 4:** Courbe D'étalonnage pH=11 ( $\lambda=614\text{nm}$ )

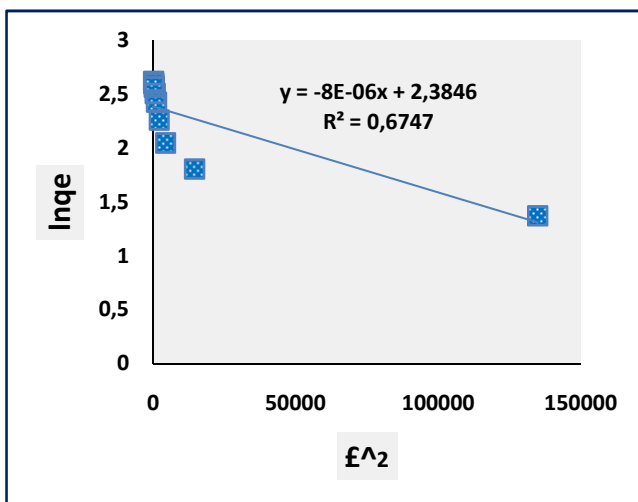




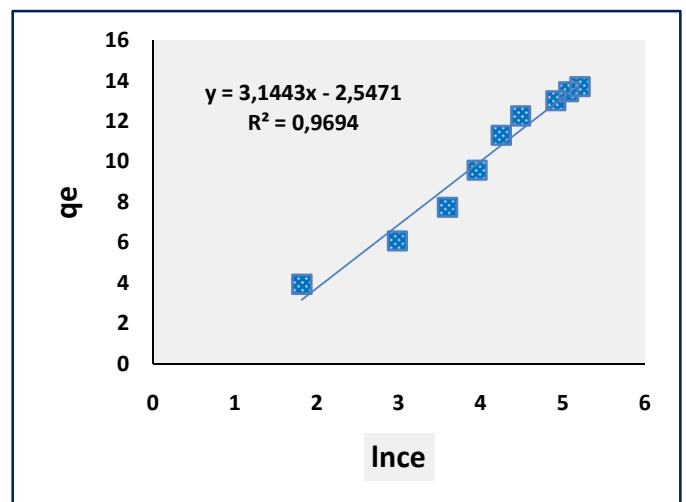
**Figure 1** : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Langmuir.



**Figure 2** : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Freundlich.



**Figure 3** Modélisation des résultats expérimentaux du modèle Dubinin-Radushkevich.



**Figure 4** : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Tempkin



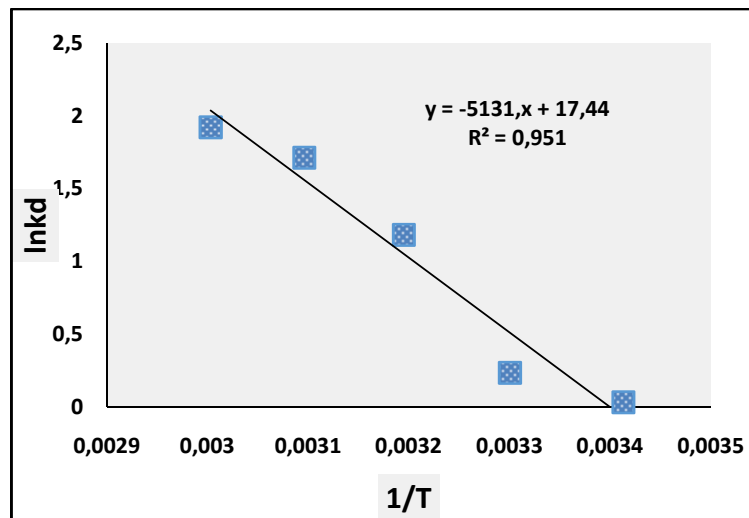


Figure 1 :  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T(K^{-1})$

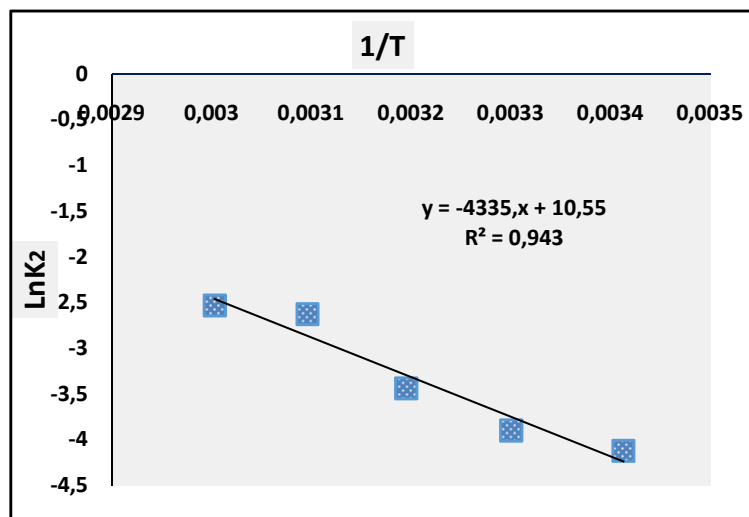
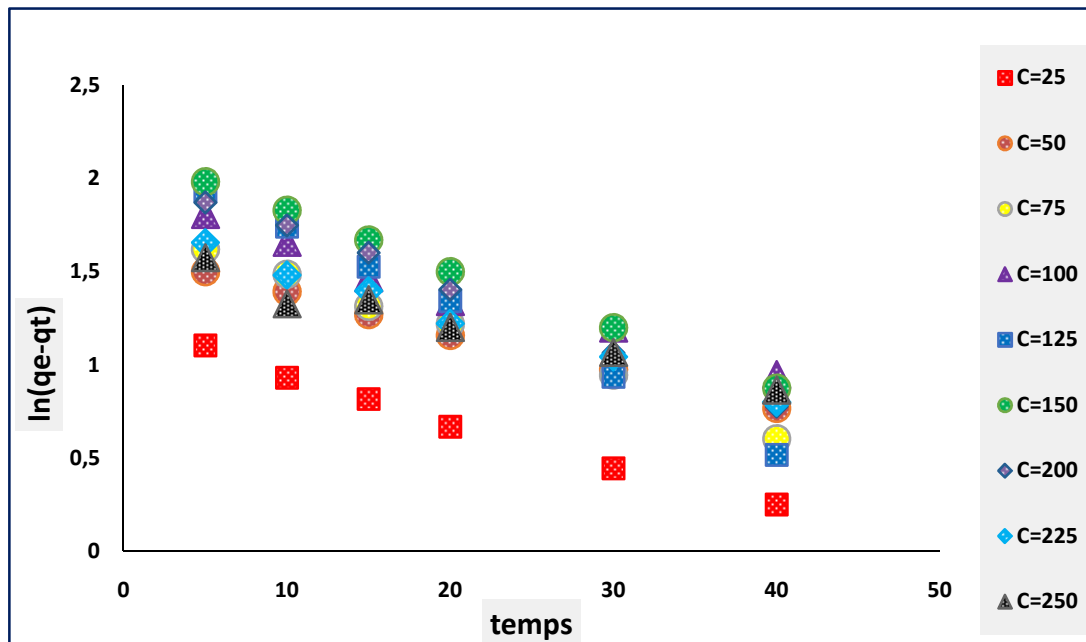
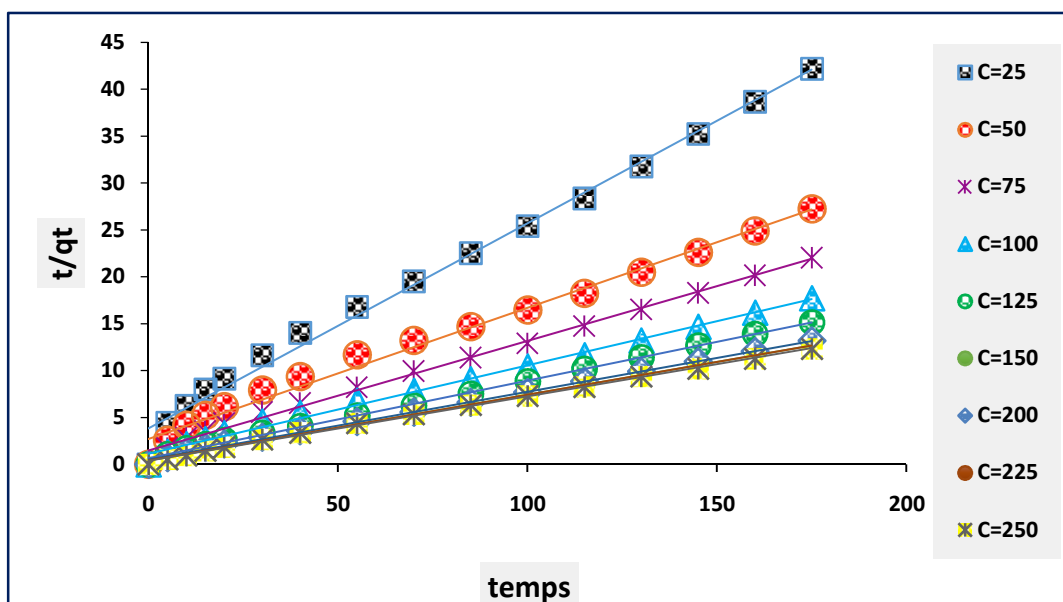


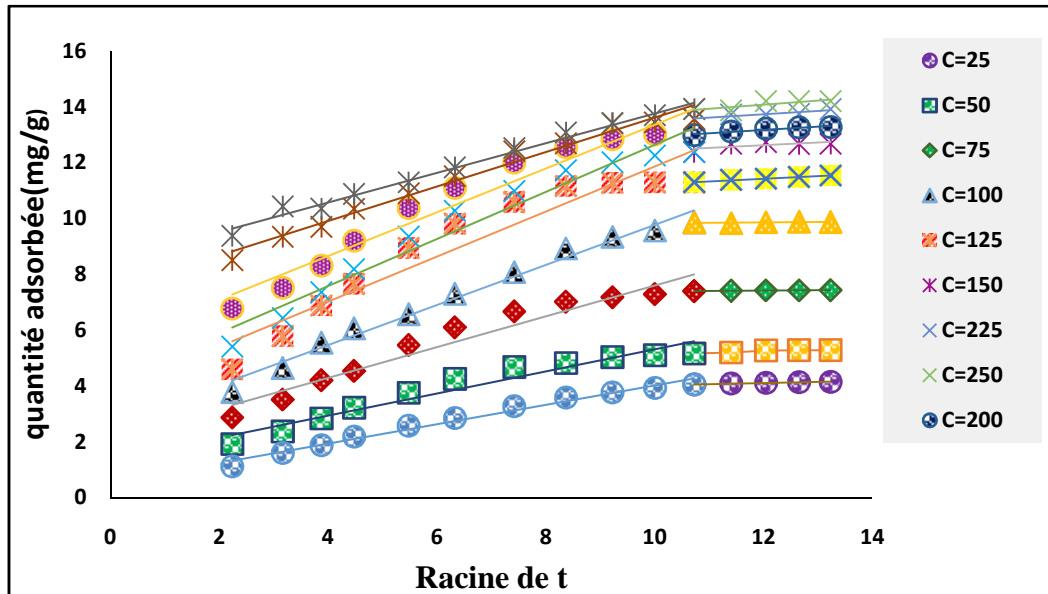
Figure 2: courbe d'Arrhenius  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T(K^{-1})$



**Figure 1:** Représentation du modèle cinétique 'pseudo-premier ordre' pour l'adsorption du NET sur le C.A.C (m=0,5g ; pH= 5).



**Figure 2 :** Représentation du modèle cinétique 'pseudo-second ordre' pour l'adsorption du NET sur le C.A.C (m=0,5g ; pH= 5).



**Figure 3 :** Représentation graphique de modèle «diffusion intra-particulaire » pour les différentes Concentrations à  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

**Résumé :** Cette présente étude est consacrée au traitement d'un effluent coloré par adsorption sur un charbon actif (CAC). Ses principales fonctions de surface sont identifiées par FTIR. Le pH<sub>pcz</sub> permet de prédire le milieu favorable à l'adsorption du NET sur le CAC. Nous avons déterminés les paramètres opératoires pouvant donner le meilleur taux de rétention. Les essais expérimentaux ont également prouvés, d'une part, que la cinétique de fixation des colorants est bien adaptée par le modèle de Langmuir et Freundlich ( $R^2$  élevés). D'autre part, la cinétique suit le modèle pseudo-second ordre et l'étape limitante est la diffusion intra-particulaire associée à un échange ionique. Les calculs thermodynamiques montrent que l'adsorption est favorable, spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et endothermique ( $\Delta H^\circ = 42,66 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ). Celle-ci est de type physique ; l'énergie d'activation d'adsorption obtenue  $E_a = 36,045 \text{ KJ/mol}$ .

**Mot clés :** Adsorption, charbon actif, colorant, isotherme, cinétique.

**Abstract:**

This study is devoted to the treatment of a colored effluent by adsorption on activated carbon (CAC). Its main surface functions are identified by FTIR. The  $pH_{pcz}$  predicts the favorable medium for the NET adsorption of the CAC. We have determined the operating parameters, which can give the best retention rates. Experimental tests have also proved, firstly, that the dye binding kinetics is well suited by the Langmuir and Freundlich models (with high  $R^2$ ). Furthermore, the kinetics follow the pseudo-second-order model and the limiting step is intra-particle diffusion associated with ion exchange. It turns out that the adsorption of the NET on CAC is a physical type ( $E_a = 36,045 \text{ KJ/mol}$ ), endothermic ( $\Delta H^\circ = 42,66 \text{ KJ.mol}^{-1}$ ) and spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ).

**Key words:** Adsorption, activated charcoal, dye, isotherm, kinetic.

**ملخص :**

خصصنا هذه الدراسة لمعالجة مياه الصرف الملونة عن طريق الامتزاز باستخدام الفحم المنشط (CAC). تم التعرف على  $pH_{pcz}$  السطحية الرئيسية باستعمال FTIR وتحديد يسمح بتنبأ الوسط المواتي لامتزاز ال NET على ال CAC. كما حددنا العوامل العملية التي تعطي أفضل نسب امتزاز. اثبتت أيضا التجارب من جهة أن عملية امتزاز صبغة ال NET على ال CAC مناسبة بشكل جيد لنماذج فرندلشولمغاوير ( $R^2$  عالي) علاوة على ذلك، حركية الامتزاز تتبع نموذج من الدرجة الثانية، و المرحلة المحددة للحركية هي انتشار داخل الجسيمات مرتبطة بالتبادل الأيوني، كما أشارت نتائج الترموديناميكية أن هذا الامتزاز من نوع فيزيائي، تلقائي و ماص للحرارة.

**كلمات مفتاح:** امتزاز، فحم منشط، صبغة، ايزوثرم، حركية.