



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



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

BEKAKRA Khaoula
BOUTAYB Kaouther

Thème

*Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par
l'adsorption sur charbon actif*

Devant le jury:

AHMODA Kaouther

SALMI Said

ZEGHOUD LAID

Président

Examineur

Encadreur

Université d'EL Oued.

Université d'EL Oued.

Université d'EL Oued.

2016/2017

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Dieu** le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Louanges et remerciements à **ALLAH** qui nous a permis aujourd'hui de nous rassembler pour soutenir ce modeste travail*

*C'est pour nous un honneur, un privilège, en même temps un devoir et une dette de reconnaissance méritée de rendre hommage à travers ce manuscrit à notre Encadreur **Zeghoud laid**.*

Nous la remercions tout d'abord pour ses nombreuses lectures et relectures attentives de notre mémoire et aussi pour la patience et la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, les innombrables corrections qu'elle a apportées à nos écrits, ses encouragements, et sa grande disponibilité et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce projet à bien.

Nous exprimons une grande gratitude aux membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes.

Abréviations

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre

q_t (mg.g^{-1}): capacité d'adsorption à l'instant t

q_e (mg.g^{-1}): capacité d'adsorption à l'équilibre

α ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) : taux d'adsorption initiale

β (mg.g^{-1}) : constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

K_2 ($\text{g.min}^{-1}.\text{mg}^{-1}$) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre

V : Volume de solution (L)

C_0 : Concentration massique de soluté (mg/l)

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l)

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

C_e : est la concentration a l'équilibre de l'adsorbat dans la solution exprimee en (mol/l)

q_{max} : Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g)

K_L : Paramètre de Langmuir(l/mg)

K_f et $1/n$: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant

B.E.T : Brunauer-Emmett et Teller

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

x_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche

A : constante déterminée empiriquement

CA: charbon actif

CAG: charbon actif en grain

CAP: charbon actif en poudre

M_1 : la masse initiale du CA utilisée en (g)

M_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g)

M_3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g)

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en ml)

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (mol /l)

C_0 : la concentration de la solution initiale d'iode (mol/l)

V_{I2} : le volume d'iode dosé (ml)

M_{I2} : la masse molaire de l'iode (g/mol)

V_{abs} : le volume d'adsorption (ml)

m_{CA} : masse de charbon actif (en g)

$\rho_{méthanol}$: masse volumique du méthanol

ρ_a : masse volumique apparent (g/cm³)

ρ_R : masse volumique réelle (g / cm³)

IRTF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

UV-visible: Ultra Violet- visible

RC: Rouge Congo

DO : densité optique

Liste des figures

Figure (I.1): Schéma de l'adsorption physique (page12)

Figure (I.2): Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain: 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface (page14)

Figure (I.3): Classes des isothermes d'après Gilles et al (page16)

Figure (I.4): Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches (page19)

Figure (I.5): Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif (page21)

Figure (I.6): Charbon actif extrudé (page23)

Figure (I.7): Charbon actif en poudre (page23)

Figure (I.8): Charbon actif grain (page24)

Figure (II.1): Charbon actif en grain (page26)

Figure (III.1): spectre infrarouge de charbon actif (page 34)

Figure III.2: Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm Equation courbe : $y = 0,049x + 0,017$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$ (page 36)

Figure III.3 : l'effet du masse sur l'adsorption du RC sur charbon actif ($C_0 = 25\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $V = 50\text{ml}$, $t = 90\text{min}$, $v = 500\text{tr/min}$) (page 36)

Figure III.4: Influence du pH sur l'adsorption du RC sur charbon actif à ($C_0 = 25\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $m = 0.4$, $t = 90\text{min}$, $v = 500\text{tr/min}$) (page 37)

Figure III.5 : Cinétique d'adsorption de RC sur charbon actif à ($m = 0.4\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, $C = 25\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (page 38)

Figure(III.6): Isothermes d'adsorption de RC sur le charbon actif à ($t = 90\text{ min}$, $m = 0.4\text{g}$, $V = 50\text{ ml}$, $T = 25^\circ\text{C}$) (page 39)

Figure III.7: Modèle du pseudo – premier ordre (page 40)

Figure III.8: Modèle du pseudo – second ordre (page 41)

Figure III.9: Modèle de diffusion intra-granulaire (page 41)

Figure III.10 Modèle d'elovich (page 42)

Figure III.11: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir du RC sur charbon actif (page 44)

Figure III.12 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich du RC sur charbon actif (page 44)

Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (page 3)

Tableau(I-2) : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants (page 10)

Tableau (I.3) : Principales caractéristiques du charbon activé (page 20)

Tableau (I-4): Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ) (page 22)

Tableau (II.1) :Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo (page 30)

Tableau III.1 : Détermination du pH moyen du CAG (page 33)

Tableau (III.2) : résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes (page 35)

Tableau (III-3) : Valeurs de λ_{max} du colorant (page 35)

Tableau (III.4) : résultats de différentes modélisation des isothermes d'adsorption de RC sur charbon actif (43)

Tableau (III.5): Constantes des différentes modélisations de l'isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur CA (page 45)

sommaire

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale01

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Partie A: Généralités sur les colorants 03

I.1.1. Généralités 03

I.1.2. Classification des colorants 04

I.1.2.1. Classification chimique 04

➤ Les colorants azoïques 04

➤ Les colorants anthraquinoniques 04

➤ Les Colorants indigoïdes 05

➤ Les colorants xanthènes 05

➤ Les colorants Phtalocyanines 05

➤ Les colorants nitrés et nitrosés 05

I.1.2.2. Classification tinctoriale 06

➤ Les colorants acides ou anioniques 06

➤ Les colorants basiques ou cationiques 06

➤ Les Colorants de cuve 06

➤ Les colorants directs 07

➤ Les colorants à mordants 07

➤ Les colorants réactifs 08

➤ Les colorants développés ou azoïques insolubles	08
➤ Les colorants dispersés	08
I.1.3. Utilisation et application des colorants	08
I.1.4. Toxicité des colorants	09
I.1.4.1. Dangers évidents	09
➤ Eutrophisation	09
➤ Sous-oxygénation	09
➤ Couleur, turbidité, odeur	09
I.1.4.2. Dangers à long terme	09
➤ Persistance	09
➤ Bio-accumulation	10
➤ Cancer.....	10
➤ Sous-produits de chloration	10
I.1.5. Procédés de traitement des colorants	10
❖ Traitement Physique	11
❖ Traitement Chimique	11
❖ Biologique	11
I.2.Partie B: Généralités sur l'adsorption.....	11
I.2.1. Définition	11
I.2.2. Les types d'adsorption	12
I.2. 2.1. Adsorption physique (Physisorption)	12
I.2.2.2.Adsorption chimique (Chimisorption)	12
I.2.3. Cinétique d'adsorption	13
I.2.3.1.Modèle du pseudo-premier ordre	14
I.2.3.2.Modèle du pseudo-second ordre	14

I.2.3.3.Modèle d'Elovich	15
I.2.3.4.Modèle de la diffusion intra particule	15
I.2.4. Isothermes d'adsorption	16
I-2-4-1-Différents types d'isothermes d'adsorption	16
➤ Les isothermes de type C	17
➤ Les isothermes de type L	17
➤ Les isothermes de type H	17
➤ Les isothermes de type S	17
I.2.5. Modèles d'adsorption	17
I.2.5.1. modèle de Langmuir	17
I.2.5.2. modèle de Freundlich	18
I.2.5.3. modèle de B. E. T (Brunauer, Emmet et Teller)	19
I.2.6. Les matériaux adsorbants	20
I.2.6.1. Charbons actifs	20
a) Structure du charbon actif	20
b) Principales applications	21
c) Texture du charbon actif	22
d) Différentes formes du charbon actif	22
e) Propriétés superficielles du charbon actif	24
f) Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux	24
I.2.6.2.Autres adsorbants	24
a) Les argile (les bentonites)	24
b) Les zéolithes	25
c) Adsorbants minéraux	25

Chapitre II: Étude expérimentale

II.1. Introduction	26
II.2. Caractérisation physico-chimique du charbon actif	26
II.2.1. La teneur en humidité	26
II.2.2. Indice d'iode	27
II.2.3. La porosité	28
II.2.4. La masse volumique apparente ρ_a	28
II.2.5. La masse volumique réelle ρ_R	28
II.2.6. PH de charbon	28
II.2.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	29
II.3. Application d'adsorption	29
II.3.1. Choix du colorant	29
II.3.2. Préparation des solutions mère du rouge congo	30
II.3.3. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible	30
II.3.4. Etalonnage de solution	31
II.3.5. Influence de paramètres sur l'adsorption	31
II.3.5.1. Influence de la masse	31
II.3.5.2. Influence du pH	31
II.3.5.3. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	31
II.3.5.4. Isotherme d'adsorption	32

Chapitre II: Résultats et discussion

III.1. Introduction	33
III.1. Résultats des Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif	33
➤ La teneur en humidité H	33

➤ Indice d'iode I_{iode}	33
➤ Une porosité ε	33
➤ Une masse volumique apparente ρ_a	33
➤ Une masse volumique réelle ρ_R	33
➤ détermination du pH	33
➤ Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)	34
III.3. Résultats d'adsorption	34
III.3.1. Courbe d'étalonnage	35
III .3.2. L'effet de la masse de l'adsorbant	36
III.3.3. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de Rouge Congo.....	37
III.3.4. cinétique d'adsorption (Temps de contact).....	37
III.3.5. L'isotherme d'adsorption	38
III.3.6. Modélisations des résultats	39
III.3.6.1 Modélisation de la cinétique	39
A. Le modèle du Pseudo premier ordre	40
B. Le modèle du Pseudo deuxième ordre	40
C. Modèle de diffusion intra particulaire	41
D. Équation d'Elovich	42
III.3.6.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption	43
A. Modèle de Langmuir	43
B. Modèle de Freundlich	44
Conclusion générale	46
Références bibliographique	48
Annexe	

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau. ^[1]

La pollution des eaux et sols, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale. ^[1]

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, la papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. ^[2]

Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. ^[2] Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles et en minimisant les pertes d'eau du fait de ce recyclage. ^[3]

De nombreux scientifiques des différentes disciplines s'intéressent, de plus en plus, à l'identification et à l'élimination des polluants de l'environnement. A cet effet, on recourt souvent à l'adsorption sur charbon actif, notamment pour l'élimination des produits toxiques, des micropolluants ou inorganiques de l'eau, la décoloration des huiles végétale et la purification de nombreux produits.

Pour cela, notre objectif de travail est focalisé sur l'intercalation de colorant dans le charbon actif afin de déterminer les principaux points suivants:

- Déterminer l'influence de quelques paramètres tels que: le pH, la masse d'adsorbant, la concentration de colorant.
- Etablir et modéliser les isothermes d'adsorption du colorant afin de déterminer les paramètres cinétique de l'adsorption.

A cette fin, notre mémoire est présenté selon le plan suivant :

Après l'introduction, dans le chapitre (I) nous présenterons une mise au point bibliographique sur les substances colorantes synthétiques et le phénomène d'adsorption.

Le chapitre (II) sont donnés consiste en les techniques expérimentales une caractérisation physico-chimique de charbon actif en grain et essais d'optimisation de l'adsorption de colorant (Rouge congo) sur le charbon actif.

Le chapitre (III) expose les résultats et discussions caractérisation physico-chimique de charbon actif et des essais d'optimisation de l'adsorption de colorant (Rouge congo) sur le charbon actif et nous terminerons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I:
Étude bibliographique

I.1. Partie A: Généralités sur les colorants

I.1.1. Généralités

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. ^[4]

Tableau (I.1) : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique

des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation. [5]

I.1.2. Classification des colorants

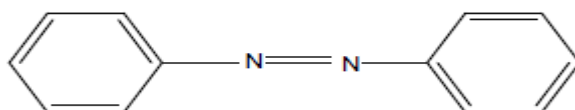
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.1.2.1. Classification chimique

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

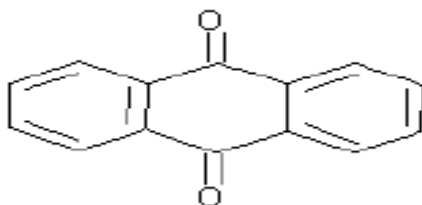
➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque ($-N=N-$) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. [6,7]



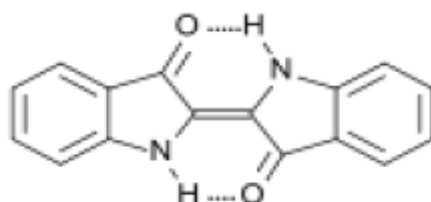
➤ Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [6,7]



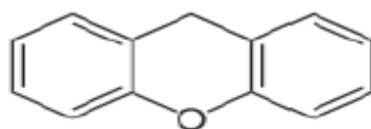
➤ Les Colorants indigoïdes

Ils 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 . [6,7]



➤ Les colorants xanthènes

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. [6,7]



➤ Les colorants Phtalocyanines

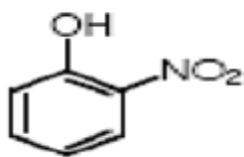
Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) . [6,7]



➤ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur

structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).^[6,7]



I.1..22. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

➤ Les colorants acides ou anioniques

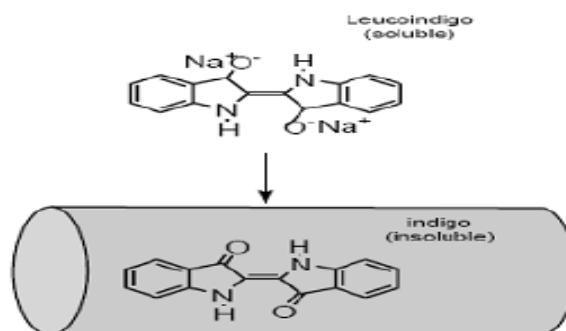
Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.^[6,7]

➤ Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.^[6,7]

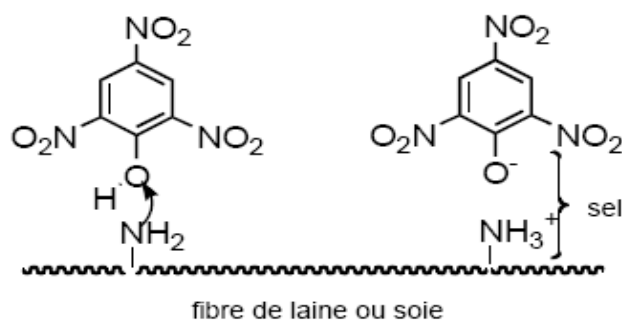
➤ Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean.^[6,7]



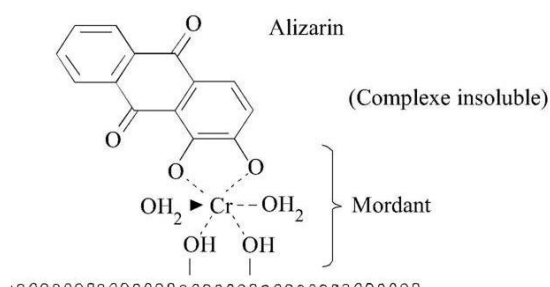
➤ Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.^[6,7]



➤ Les colorants à mordants

Ils 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.^[6,7]



➤ Les colorants réactifs

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont Solubles dans l'eau et entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides. [6,7]

➤ Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule, suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. [6,7]



➤ Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques et de s'y fixer. [6,7]

I.1.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [8] :

- 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 (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie(encre, papier).

I.1.4. Toxicité des colorants

I.1.4.1. Dangers évidents

a) Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes. ^[9]

b) Sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau. ^[10]

c) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et des colorations anormales sachant qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. ^[11]

I.1.4.2. Dangers à long terme

a) Persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. ^[12] Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi:

- ✓ Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- ✓ Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- ✓ La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- ✓ Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles.

b) Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. ^[13]

c) Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes. ^[6]

d) Sous-produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme. ^[13]

I.1.5.Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I-2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau(I-2) : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants.^[13]

Classe de colorant	Degré de fixation (%)	Fibre utilisée
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

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...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories : ^[9]

❖ **Traitement Physique:** qui comprend :

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- l'adsorption,
- l'osmose inverse, filtration,
- l'incinération.

❖ **Traitement Chimique:** et qui incluse l'utilisation de :

- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- la réduction par (Na₂S₂O₄),
- la méthode compleximétrique,
- Résine l'échangeuse d'ions,

❖ **Biologique:** et qui compte :

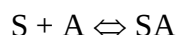
- le traitement aérobie,
- le traitement anaérobie.

I.2.Partie B: Généralités sur l'adsorption

I.2.1. Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles car il influe tant sur la distribution des substances dissoutes et particulaires que sur les propriétés des particules en suspension. L'adsorption joue également un rôle majeur dans le comportement des polluants dans les milieux aquatiques . ^[14] La nature de la surface adsorbante va jouer un rôle essentiel dans ce phénomène. Si S correspond aux sites adsorbants à la surface du corps solide et A

les espèces adsorbantes dissoutes dans l'eau (adsorbat), ces sites vont être occupés par les espèces adsorbantes selon la réaction suivante :



I.2.2. Les types d'adsorption

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption: la physisorption et la chimisorption.

I.2.2.1. Adsorption physique (Physisorption) ^[15]

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (figure I.1).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

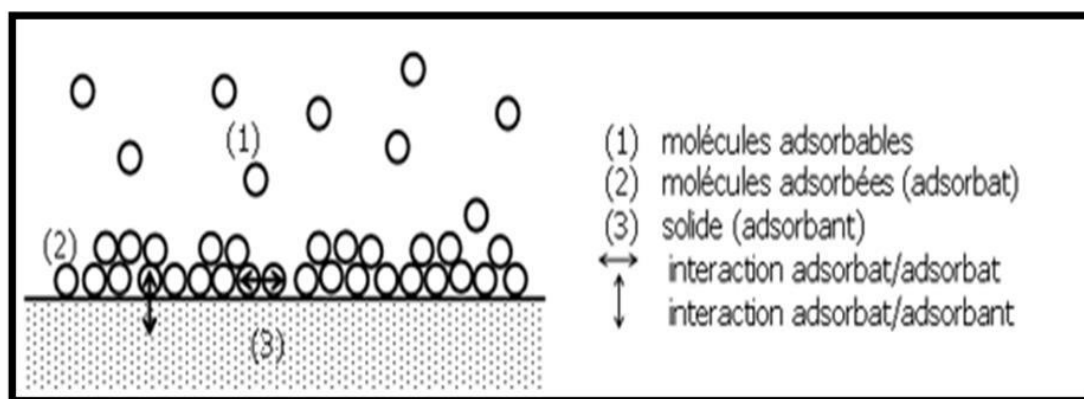


Figure (I.1) : Schéma de l'adsorption physique. ^[15]

I.2.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption) ^[15]

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons;

il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- La non-réversibilité;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique.

I.2.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable dans la mise en oeuvre optimale d'un adsorbant au cours d'une opération industrielle, et dans la connaissance des facteurs à optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. ^[16]

La vitesse d'adsorption des molécules à la surface d'un adsorbant est généralement si élevée que la cinétique globale d'adsorption sur un grain est contrôlée par la résistance au transfert de matière plutôt que par la cinétique d'adsorption intrinsèque.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant, ce processus s'opère en trois étapes ^[17]:

- Le transfert de matière externe : les molécules traversent la couche limite de fluide autour des grains d'adsorbant afin d'accéder à la surface de ceux-ci ;
- Le transfert de matière interne macroporeux : les molécules migrent à l'intérieur des macropores et des mésopores de l'adsorbant, de la surface vers l'intérieur du grain;
- Le transfert de matière interne microporeux : les molécules diffusent dans le micropores.

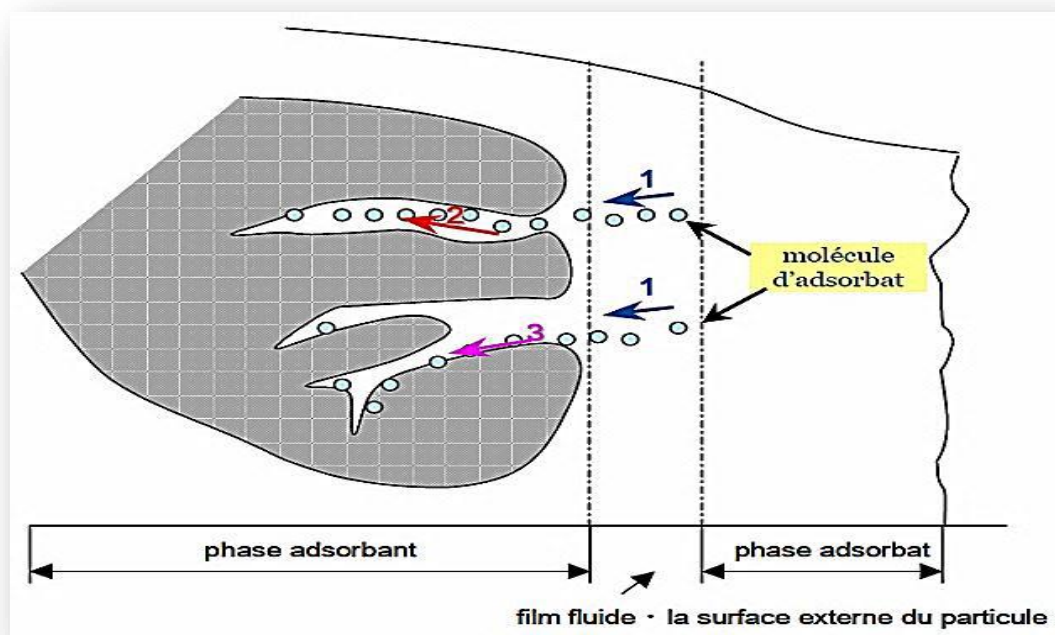


Figure (I.2) : Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain: 1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

I.2.3.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Modèle Lagergren) ^[18]

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation (I.1).

$$dq_t/dt = K_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots (I.1)$$

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre;

q_t (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'instant t ;

q_e (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

Après intégration et application des conditions initiales l'équation est exprimée par l'équation suivant:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 . t \dots\dots\dots (I.2)$$

I.2.3.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, Ho et McKay ^[19,20] ont opté plutôt pour un modèle cinétique d'ordre deux. Ces deux modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des

composés minéraux et organiques sur les différents adsorbants. Le modèle de pseudo-second ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre molécules d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est donné par la formule (I.3):

$$dq_t / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (I.3)$$

L'intégration de l'équation (I.3) donne la forme linéaire (I.4) ^[21]

$$t / q_t = 1 / (K_2 \cdot q_e^2) + (1 / q_e) \cdot t \dots\dots\dots (I.4)$$

q_t (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée en adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t .

q_e (mg.g⁻¹) : quantité adsorbée de l'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre.

t (min) : temps en minute.

K_2 (g.min⁻¹.mg⁻¹) : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre.

I.2.3.3.Modèle d'Elovich ^[22]

Le modèle d'Elovich est représenté par l'équation (I.5):

$$q_t = (1/\beta) \ln \alpha \cdot \beta + (1/\beta) \ln t \dots\dots\dots (I.5)$$

α (mg.g⁻¹. min⁻¹) : taux d'adsorption initiale

β (mg.g⁻¹) : constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption

Ce modèle n'apporte pas des hypothèses évidentes pour le mécanisme de rétention. Néanmoins, il est recommandé pour des systèmes hautement hétérogènes.

I.2.3.4.Modèle de la diffusion intra particule:

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris ^[23]. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2} \dots\dots\dots (I.6)$$

Où:

k_{int} : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g min^{1/2}).

La constante k_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I-2-4-Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [24] :

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e)}{m} V \dots\dots\dots (I.7)$$

Où

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;

V : Volume de solution (l);

C_0 : Concentration massique de soluté (mg/l) ;

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l) ;

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

I-2-4-1-Différents types d'isothermes d'adsorption

Gilles et Coll ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (Figure I-3).

[9]

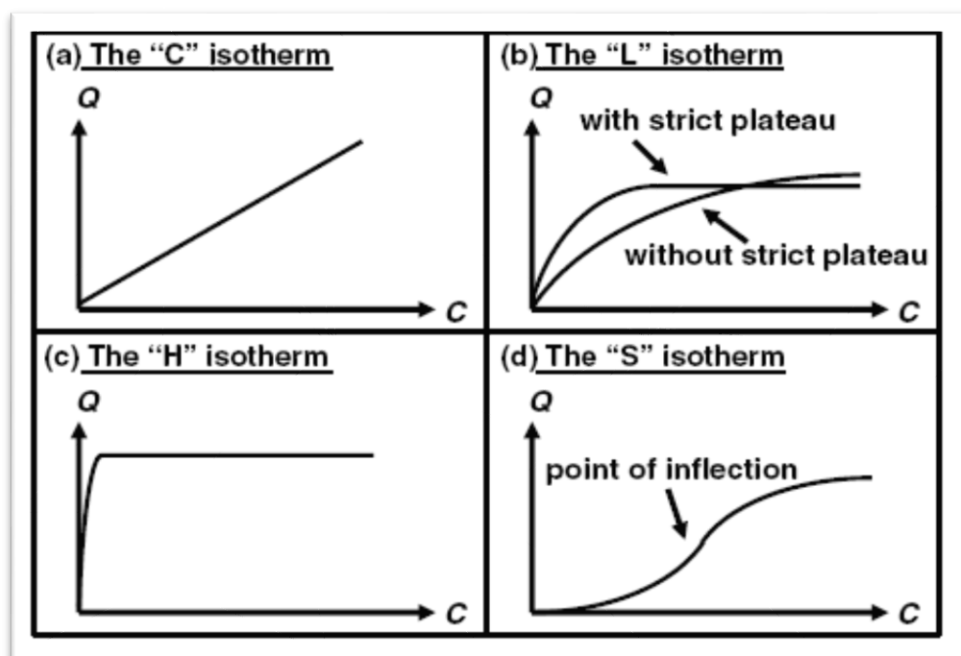


Figure (I-3): Classes des isothermes d'après Gilles et al. [9]

- **Les isothermes de type C** : Les courbes sont sous formes de ligne droite avec le zéro comme origine.
- **Les isothermes de type L** : Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles.
- **Les isothermes de type H** : C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.
- **Les isothermes de type S** : La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. ^[9]

I.2.5. Modèles d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant et à une température donnée. Nous rappellerons ce-dessous les principales lois utilisées.

I.2.5.1. modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- ❖ Formation d'une seule couche d'adsorbat.
- ❖ Existence de sites bien définis.
- ❖ Une surface uniforme sans interactions entre les molécules adsorbées.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est : ^[25,26]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L \cdot q_{\max})} + \left(\frac{1}{q_{\max}} \right) \cdot C_e \quad \dots\dots\dots (I.8)$$

Ou' :

C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution exprimée en (mol/l).

q_e : est la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre exprimée en (mol/g).

$q_{\max}$: Capacité maximale d'adsorption de la monocouche, exprimé en (mg/g).

K_L : Paramètre de Langmuir (l/mg).

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max} \cdot K_L$.

Une constante sans dimension, communément appelée « facteur de séparation » (R_L) définie par Webber et Chakkravorti ^[27] peut être représentée comme suit :

$$R_L = 1/(1 + k_L C_e) \dots\dots\dots (I.9)$$

C_0 : concentration initiale

Selon la valeur de R_L on peut dire que :

- ❖ l'isotherme est irréversible $R_L=0$.
- ❖ l'isotherme est favorable $0 < R_L < 1$
- ❖ l'isotherme est linéaire ($R_L=1$)
- ❖ l'isotherme est défavorable ($R_L > 1$)

I.2.5.2. modèle de Freundlich ^[28]

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution dilués. Il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. L'équation de Freundlich s'écrit comme suit:

$$q_e = x/m = K_f \cdot C_e^{1/n} \dots\dots\dots (I.10)$$

K_f et n sont des constantes de Freundlich qu'il faut évaluer pour chaque solution et pour chaque température et sont uniques pour un composé donné. K_f caractérise le pouvoir adsorbant du support et $1/n$ l'affinité du soluté pour l'adsorbant .

L'équation de Freundlich est cependant utile sous sa forme logarithmique, soit :

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + (1/n) \text{ log } C_e \dots\dots\dots (I.11)$$

I.2.5.3. modèle de B. E. T (Brunauer, Emmet et Teller)

L'hypothèse de B.E.T. repose sur la formation de multicouches où les molécules se posent les unes sur les autres et donnent une zone inter-faciale pouvant contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées (figure I-4).

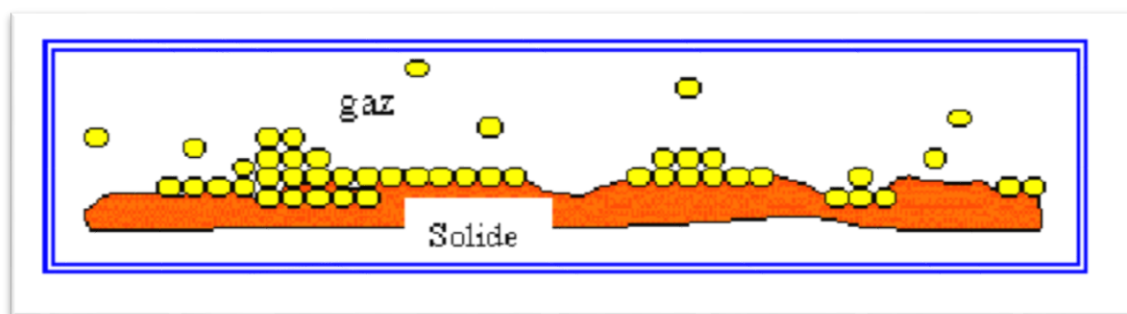


Figure (I-4): Représentation schématisée de l'hypothèse des multicouches. ^[7]

Ce modèle suppose la formation de multicouches d'adsorbant, une distribution homogène des sites de la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation en faisant intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous forme de concentration de saturation (C_s).

Proposée en 1938, l'isotherme de (BET), repose sur les hypothèses ci-dessous ^[29]:

- ✓ 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.

Cette isotherme est proposée sous forme :

$$C/(C_s - C)(X/m) = 1/A \cdot x_0 + A - 1/Ax_0(C/C_s) \dots\dots\dots (I.12)$$

Où :

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

x_0 : masse d'impuretés adsorbée par la première couche;

A : constante déterminée empiriquement.

I.2.6. Les matériaux adsorbants

I.2.6.1. Charbons actifs

Les charbons actifs ont une caractéristique essentielle qu'est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, ces derniers constituent les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Les charbons actifs sont des adsorbants non spécifiques ou très peu spécifiques avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres. La surface spécifique des charbons actifs est bien développée, elle est en générale supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui contribue à une grande capacité d'adsorption. Cette surface spécifique dépend du matériau de base, de la méthode d'activation et de la densité. [30]

Tableau (I.3) : Principales caractéristiques du charbon activé. [31]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre :8-9 ;granules :0,55-1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

a) Structure du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (figure I.5) . L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. D'ailleurs ces modifications de structure pourront engendrer des interactions

spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant . [32]

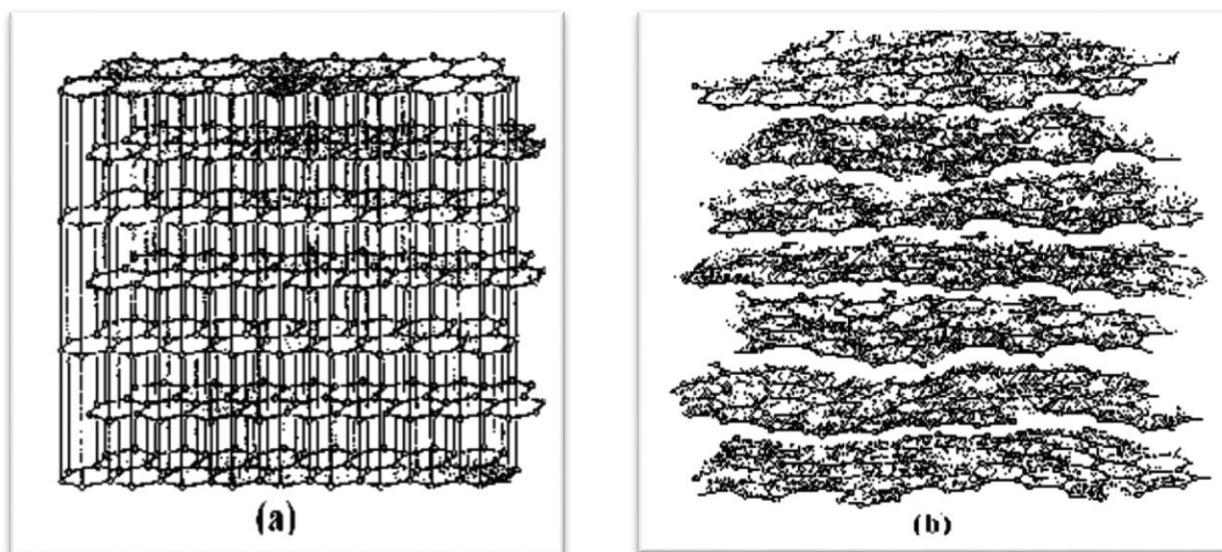


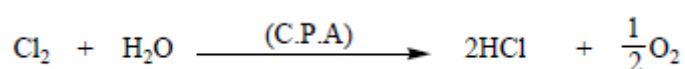
Figure (I.5): Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif.

b) Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines :

- ✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- ✓ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique .
- ✓ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- ✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).
- ✓ l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :



Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- ✓ Un faible coût dynamique.
- ✓ Une mise en oeuvre simple.
- ✓ Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation. [31]

c) Texture du charbon actif

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans le Tableau I-4. [33]

Tableau (I-4): Répartition des pores d'un adsorbant (DUBININ)

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

d) Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

❖ Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. 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 sa faible teneur en poussières. [30]



Figure (I.6): Charbon actif extrudé

❖ **Le charbon actif en poudre (CAP):**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. ^[30]



Figure (I.7): Charbon actif en poudre.

❖ **Le charbon actif en grain (CAG):**

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. ^[30]



Figure (I.8): Charbon actif grain

e) Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation. Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones. [30]

f) Utilisation du charbon actif dans le traitement des eaux

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organique des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc.

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- ❖ La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence.
- ❖ La dessiccation des gaz ou des liquides.
- ❖ L'élimination des poly-phénols et des métaux lourds.
- ❖ Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

I.2.7.2. Autres adsorbants

En plus des adsorbants naturels déjà mentionnés, de nouveaux adsorbants sont développés.

a) Les argile (les bentonites)

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés telles que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption. [34]

b) 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. [31]

c) Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers; bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à $400\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend étroitement du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxy-hydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc. [7]

d) Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à surfaces spécifiques comprises entre 300 et $750\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; leurs capacités sont 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). [31]

Chapitre II:
Étude expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, Rouge Congo, et les techniques de caractérisation de type de charbon actif.

L'étude de l'adsorption du Rouge Congo est observée suivant l'évolution de l'équilibre d'adsorption en fonction de divers paramètres tels que le pH, la masse de charbon actif ensuite une étude de la cinétique du processus.

II.2. Caractérisation physico-chimique du charbon actif

L'emploi de ces supports adsorbants dans le domaine de traitement des eaux, nécessite la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques. La connaissance de ces paramètres de caractérisation aide à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon actif en grain. ^[35]



Figure (II.1): Charbon actif en grain.

En vue de la caractérisation de charbon actif élaboré, sept (07) paramètres sont déterminés :

II.2.1. La teneur en humidité

Le taux d'humidité est un rapport exprimé en pourcentage, il est déterminé par le séchage de l'adsorbant dans une étuve ^[36]. On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repese.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\% H = \frac{M_3 - M_2}{M_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (II.1)$$

Où :

M_1 : la masse initiale du CA utilisée en (g).

M_2 : La masse du creuset rempli après séchage en (g).

M_3 : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

II.2.2. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité de charbon actifs ^[37]. Dans un bécher de 100 ml, on pèse environ $m=0.2g$ de charbon préalablement étuvé à $110^{\circ}C$ pendant 24 h. On ajoute à la pipette 20 ml de la solution d'iode à 0,02 N et on agite pendant 4 à 5 min. On filtre le mélange sur papier filtre et on prélève 10 ml du filtrat que l'on met dans un erlenmeyer. A partir de la burette, on verse du thiosulfate de sodium dans l'erlenmeyer contenant le filtrat jusqu'à la décoloration totale de la solution; soit V_n le volume en ml de thiosulfate juste nécessaire.

La quantité d'iode adsorbée (mg/g) est donné par la relation suivante ^[38] :

$$Q_{I_2} = \frac{\left[C_o - \frac{C_n V_n}{2V_{I_2}} \right] * M_{I_2} * V_{abs}}{m_{CA}} \quad \dots\dots\dots (II.2)$$

V_n : le volume de thiosulfate de sodium (en ml).

C_n : la concentration de thiosulfate de sodium (0,1mol /l).

C_o : la concentration de la solution initiale d'iode (0.02 mol/l).

V_{I_2} : le volume d'iode dosé (10ml).

M_{I_2} : la masse molaire de l'iode (253,81 g/mol).

V_{abs} : le volume d'adsorption (20ml).

m_{CA} : masse de charbon actif (en g).

II.2.3.La porosité

la mesure de la porosité consiste à mettre dans une éprouvette, une masse de charbon actif m_1 équivalente à un volume V_1 de 1 ml à laquelle est ajouté du méthanol jusqu'à atteindre, un volume totale V_{total} de 2 ml correspondant à une masse totale m_t . La porosité est calculée au moyen de l'équation suivante ^[39] :

$$\varepsilon (\%) = [((m_t - m_1) / \rho_{\text{méthanol}}) - V_2) / V_{\text{total}}] \times 100 \quad \dots\dots\dots(\text{II.3})$$

- $V_2 = V_{\text{total}} - V_1 = 1 \text{ ml}$
- $\rho_{\text{méthanol}}$: masse volumique du méthanol.

II.2.4.La masse volumique apparente ρ_a (g/cm³)

cette grandeur est mesurée en disposant dans une éprouvette graduée, une masse d'un charbon actif m_c (g) jusqu'à occuper un volume V_T (cm³). Une fois pesée la masse volumique apparente est calculée par l'équation suivante ^[39] :

$$\rho_a = m_c / V_T \quad \dots\dots\dots(\text{II.4})$$

II.2.5.La masse volumique réelle ρ_R (g / cm³)

connaissant la masse volumique apparente et la porosité, la densité réelle est calculée comme suit ^[39]:

$$\rho_R = \rho_a / (1 - \varepsilon) \dots\dots\dots(\text{II.5})$$

II.2.6. pH des charbons

Le pH de charbon actif a été mesuré dans une suspension d'eau distillée 1L de 1g d'adsorbant; on laisse le mélange au repos pendant 24 heure, puis on mesure son pH à l'aide d'un pH-mètre à la température ambiante. L'opération est répétée trois fois afin d'avoir un pH moyen. ^[40]

II.2.7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (*IRTF*) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes.

Les radiations infrarouges (*IRTF*) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde.

Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analyse. Des études par spectroscopie – infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR (nombre d'onde compris entre 450 et 4000 cm^{-1}) des pastilles constituées d'un mélange de charbon actif et de bromure de potassium (KBr).

II.3. Application d'adsorption

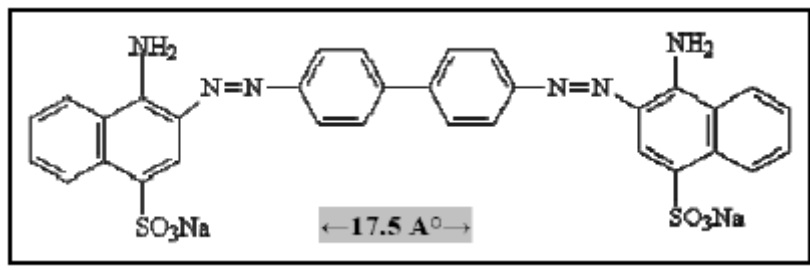
II.3.1. Choix du colorant

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants : ^[41,42]

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible voire nulle ;
- Analyse par spectrophotomètre UV-visible ;
- Stabilité permanente ;

L'ensemble des propriétés de Rouge Congo est récapitulé dans le tableau (II.1).

Tableau (II.1) : Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo. ^[41,43]

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4- sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
λ_{max}	500 nm
Structure	
Solubilité dans l'eau	Elevée
Utilité	Textile
Tension de Vapeur	Faible

II.3.2. Préparation des solutions mère du rouge congo

Nous avons préparé dans une fiole, des volumes importants (1L) de solution mère de RC de concentration (100 mg/l) par dissolution de 100 mg dans un litre d'eau distillée. Cette concentration est utilisée dans toutes les expériences.

II.3.3. Méthodes de dosage par spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (UV-120-02), Type : Helios Gamma piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm.

II.3.4. Etalonnage de solution

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Dans une série de 10 béchers de volume de 50ml on mélange différents volumes de solution mère de RC avec différents volumes d'eau distillée. En suite analysées par spectrophotométrie. la droite d'étalonnage représentant la densité optique DO en fonction de la concentration initiale C. la courbe d'étalonnage est établie pour déterminer les concentrations résiduelles à l'aide de l'équation de la droite.

II.3.5. Influence de paramètres sur l'adsorption

Pour étudier le phénomène d'adsorption du RC sur charbon actif, nous avons opté pour les conditions opératoires suivantes: temps de contact, masse du charbon actif, concentration initiale du RC et pH.

A la fin de chaque opération d'adsorption, la solution a été prise avec une seringue et analysée par spectrophotométrie UV Visible dans le but de déterminer la concentration résiduelle des RC.

II.3.5.1. Influence de la masse

L'influence de la masse initiale de charbon actif est très indispensable pour connaître la meilleure quantité adsorbée à quelle masse. Cette expérience a été étudiée à température et pH du milieu. Avec un volume de solution de RC 50 ml et concentration 25mg/l et en agitant pendant un temps maximal de 90 min à une vitesse de 500 tr/min. les masses de charbon actif étudiées sont 0.02g, 0.04g, 0.08g, 0.18g, 0.24g, 0.30g, 0.4g, 0.5g .

II.3.5.2. Influence du pH

Dans ce cadre, l'effet de pH sur l'adsorption de RC a été étudié sur une large gamme pH=2-12. Avec une concentration initiale de 25 mg/L, une masse de l'adsorbant de 0.4g et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0.1N) ou de NaOH (0.1N).

II.3.5.3. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

Cette étape est plus importante pour connaître le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption. on prépare des séries de échantillons Contient 50ml de solution de RC avec concentration 25mg/l. Chaque échantillon est mélangé avec une masse 0.4g de charbon actif. La température et pH sont

constant, et la vitesse d'agitation égale 500 tr/min, le temps de contact entre 15 et 120 minute. Le résultat obtenus est tracé sous forme de courbe $Q_{ads}=f(t)$.

II.3.5.4. isotherme d'adsorption:

Dans une série des béchers, on met une masse $m=0.4g$ de charbon dans 50ml de solution de Rouge Congo à différent concentration. Les essais ont été effectués à la température ambiante, sous une agitation fixe, la concentration initiale varie de 5 à 50 mg/l.

Le temps de contact a été pris égal a 90 minutes, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par UV-visible. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(C_e)$. Les modèles utilisés pour décrire le processus d'adsorption sont le plus fréquemment les modèles de Freundlich et de Langmuir.

Chapitre III:
Résultats et discussion

III.1. Introduction

Dans ce chapitre présente les résultats obtenus concernant la caractérisation des supports utilisés(charbon actif), Les but est mieux comprendre le processus de rétention de colorant synthétique. Les techniques utilisées pour la caractérisation sont les suivantes:

le taux de humidité, porosité, la masse volumique apparente, la masse volumique réel, indice d' iode, spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF), le pH.

Et nous présentons les résultats de l'élimination de Rouge Congo par le charbon actif. Cette étude a été menée en fonction des paramètres suivants: la masse de charbon actif, temps de contact, la concentration initiale, le pH.

III.2. Résultats des Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif

Rappelons que ce charbon actif est caractérisé par :

- ❖ La teneur en humidité $H=4\%$;
- ❖ Indice d'iode $I_{\text{iode}}=418.7865\text{ mg/g}$;
- ❖ Une porosité $\varepsilon = 0,4\%$;
- ❖ Une masse volumique apparente $\rho_a = 0,82\text{ g/cm}^3$;
- ❖ Une masse volumique réelle $\rho_R = 0.982\text{ g/cm}^3$.

❖ détermination du pH

le tableau III.1 regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.1 : Détermination du pH moyen du CAG.

N°de l'essai	Masse du CAG (g)	pH	pH moyen
1	1	7,38	7,36
2	1	7.35	
3	1	7,37	

Le tableau montre que les valeurs du $pH_{\text{moyen}}= 7.36$. Le charbon actif est une surface de caractère neutre.

❖ Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

Les études par spectroscopie – infrarouge (en transmission) des charbons actifs ont été effectuées sur un spectromètre FT-IR (nombre d'onde compris entre 450 et 4000 cm^{-1}). Des pastilles constituées d'un mélange de charbon actif et de bromure de potassium (KBr).

L'analyse du spectre infrarouge des charbons actifs nous a permis d'identifier cinq signaux majoritaires (Figure III.1) :

A. Une large bande à 3 478 cm^{-1} et 3 462 cm^{-1} correspondant à l'allongement des groupements OH (de structure de la coquille et de l'eau). ^[44]

B. Les signaux 2360 et 2341 cm^{-1} correspondent respectivement aux liaisons C - H symétrique et asymétrique. ^[45]

C. Le signal 1705 cm^{-1} correspond aux liaisons C=O des fonctions acides carboxyliques.

D. Les signaux 1431 et 1357 cm^{-1} correspondent aux liaisons C=C des cycles aromatiques. ^[45]

E. Une large bande entre 1000 et 1120 cm^{-1} caractéristique de la déformation dans le plan des C-O aliphatiques. ^[44]

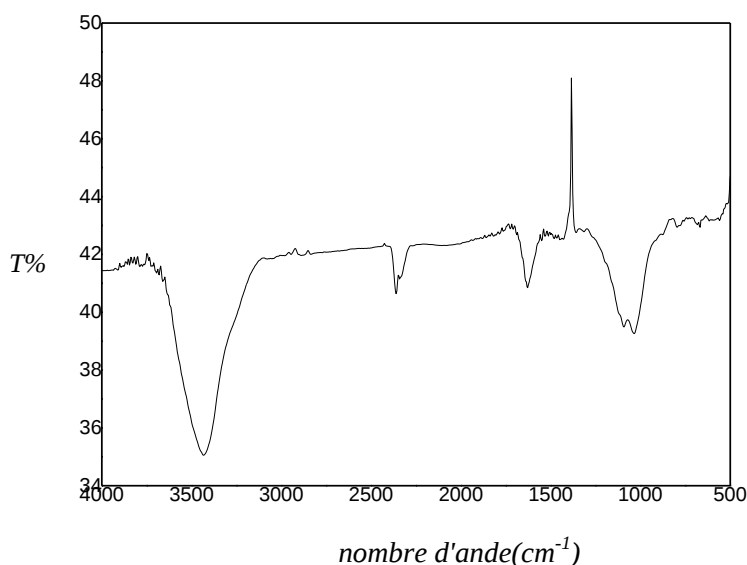


Figure (III.1): spectre infrarouge de charbon actif

Le Tableau (III.2): résume les groupements fonctionnels caractéristiques des surfaces des matériaux considérés avec leurs natures et nombre d'ondes.

	Liaison	Nature	Nombre d'onde(cm^{-1})
Charbon actif	O-H	Elongation	3462 – 3478
	C-H	Elongation	2360 – 2341
	C=O	Elongation	1705
	C=C	Elongation	1431 – 1357
	C-O aliphatique	Déformation	1000 – 1120

III.3. Résultats d'adsorption

III.3.1. Courbe d'étalonnage

L'analyse de colorant étudié RC a été réalisé par spectrophotométrie UV Visible. Le tableau III-3 indique les longueurs d'onde maximum (λ_{max}) pour ce colorant.

Tableau III-3 : Valeurs de λ_{max} du colorant.

Colorant	Rouge Congo
λ_{max} (nm)	500

Le courbe d'étalonnage établis à partir des solutions diluées du colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montrent (figure III-2) une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par cette méthode. La loi de Beer-Lambert, est respectée ainsi.

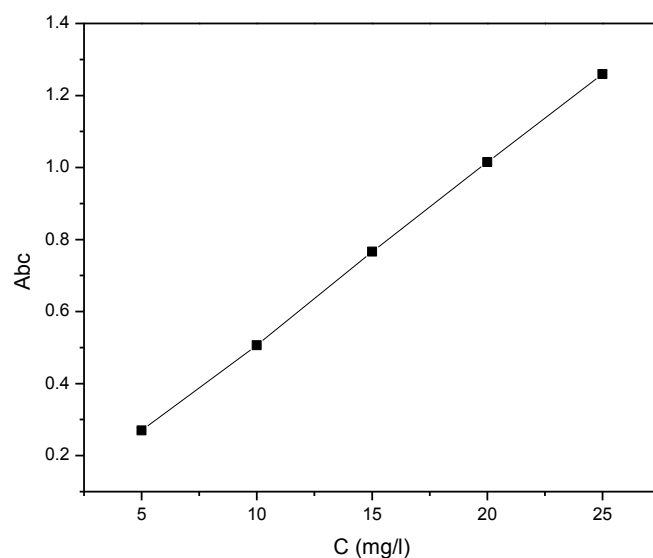


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm

Equation courbe : $y = 0,049x + 0,017$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$.

III .3.2. L'effet de la masse de l'adsorbant

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau (02) en annexe et la figure (III.3).

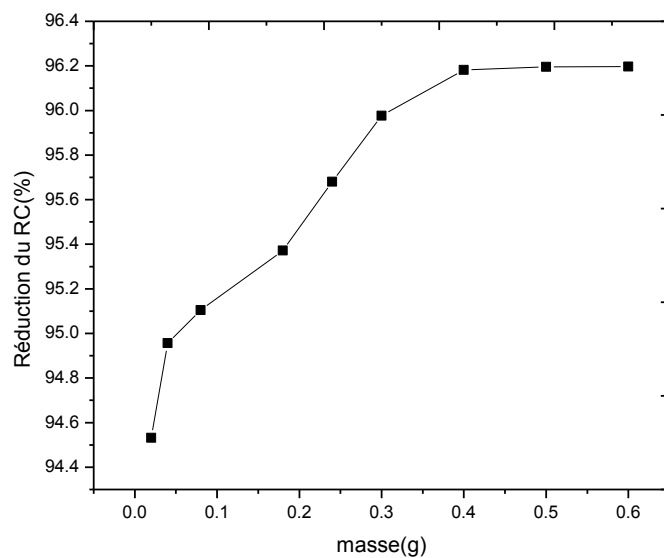


Figure III.3 : l'effet du masse sur l'adsorption du RC

$C_0 = 25\text{mg/l}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $V = 50\text{ml}$, $t = 90\text{min}$, $v = 500\text{tr/min}$.

La figure montre que le pourcentage d'élimination du RC augmente rapidement, lorsqu'on passe d'une masse de charbon actif de 0.02 g à 0.4 g. Cela est dû à l'augmentation de la surface spécifique et les sites d'adsorption attribués à l'augmentation de la masse d'adsorbant. Au-delà de 0.4 g, on n'observe aucun changement significatif puisque le pourcentage d'élimination reste inchangé. Ainsi, la masse d'adsorbant a été fixée à 0.4 g pour les expériences ultérieures.

III.3.3. Etude de l'effet du pH sur l'adsorption de Rouge Congo

Les résultats de l'influence du pH sur l'adsorption de RC sur charbon actif est montré dans le tableau (03) en annexe et la figure (III.4).

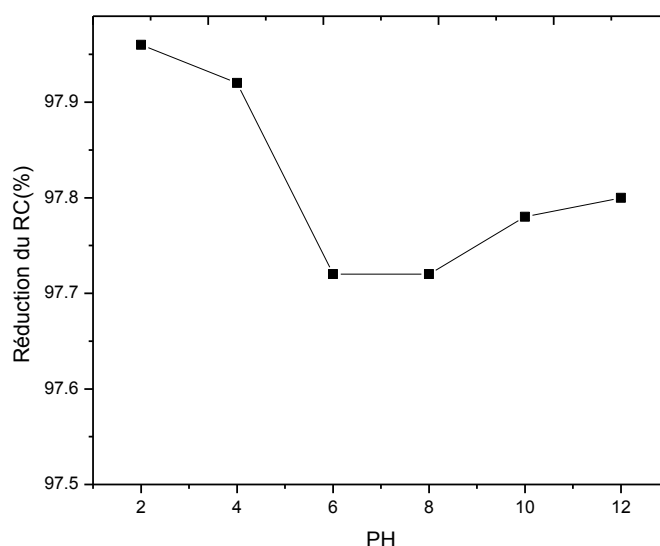


Figure III.4: Influence du pH sur l'adsorption du RC sur charbon actif

$C_0 = 25 \text{ mg/l}$, $T = 25^\circ \text{C}$, $m = 0.4$, $t = 90 \text{ min}$, $v = 500 \text{ tr/min}$

Nous constatons d'après la figure III.4 que le rendement d'élimination est au maximum pour un pH = 2 (plus acide) et que le rendement est plus élevé quand le pH diminue à partir pH=8.

III .3.3. Cinétique d'adsorption (Temps de contact) :

Cette étude a pour objectif principal la détermination de la durée nécessaire afin d'obtenir l'équilibre d'adsorption de RC sur le charbon actif. Les résultats obtenus est consigné dans le tableau (04) en annexe et représenté sur la figure (III.5).

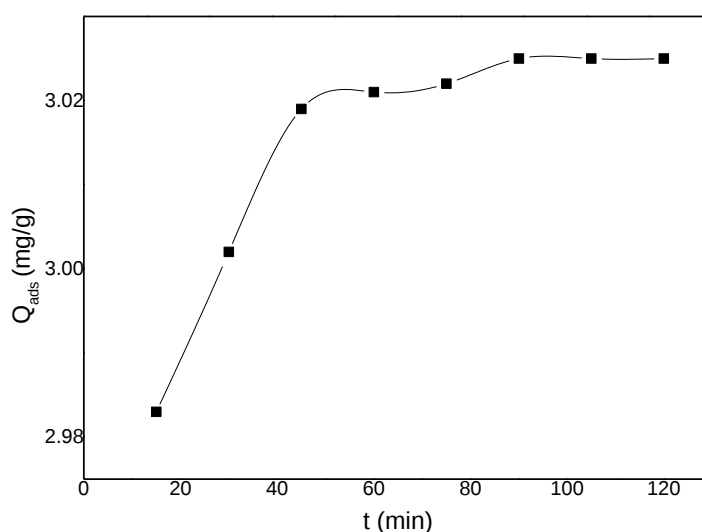


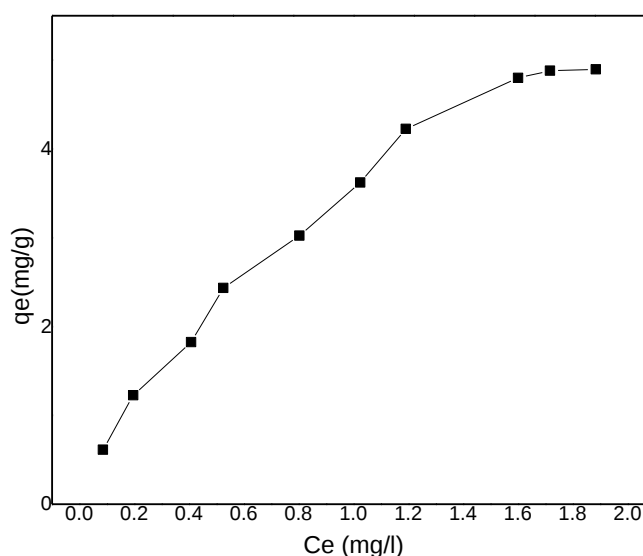
Figure III.5 : Cinétique d'adsorption de RC sur charbon actif à
 $m=0.4\text{g}$, $V=50\text{ ml}$, $C=25\text{mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $v=500\text{tr/min}$

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de RC augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

Nous pouvons considérer selon les résultats obtenus que la rétention de RC consiste en deux étapes distinctes. L'adsorption est tout d'abord rapide et transitoire, ensuite elle devient stable au bout de 90 minutes où le régime permanent est atteint.

III.3.4. L'isotherme d'adsorption:

Dans cette étude, nous avons suivi le même protocole expérimental adapté précédemment (Chap. II) en faisant varier la concentration de 5mg/l jusqu'à 50 mg/l. Le temps de contact a été fixé à 90 min, au bout duquel l'équilibre est atteint.



Figure(III.6): Isothermes d'adsorption de RC sur le charbon actif à
 $t= 90 \text{ min}$, $m=0.4\text{g}$, $V=50 \text{ ml}$, $T=25^{\circ}\text{C}$, $v=500\text{tr/min}$

Les résultats obtenus est consigné dans le tableau (05) en annexe et la figure (III.6) représente le isotherme d'adsorption de RC sur le charbon actif, que selon la classification de isotherme d'adsorption de Giles, le isotherme est de type L montrant une grande affinité entre le colorant examiné et le charbon actif à une capacité maximale d'adsorption de 4.896 mg/g.

Les isothermes de type L peuvent être expliquées par deux modèles théoriques fréquemment utilisés sont essayés à savoir les modèles de Langmuir et Freundlich ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus.

III.3.5. Modélisations des résultats :

III.3.5.1 Modélisation de la cinétique:

La modélisation de la cinétique a pour objectif principal d'étudier et de bien décrire le processus d'adsorption de RC sur le charbon actif en appliquant les différents modèles suivants:

- Le modèle du pseudo-premier ordre;
- Le modèle du pseudo-second ordre;
- Le modèle d'Elovich ;
- Le modèle de diffusion intra-granulaire.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (III.4) en annexe dans lequel, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbée maximales théoriques, expérimentales et les coefficient de corrélation R^2 .

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. [46,47,48]

A. Le modèle du Pseudo premier ordre

Après intégration de l'équation de pseudo premier-ordre (chapitre I, Partie B), on obtient

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t$$

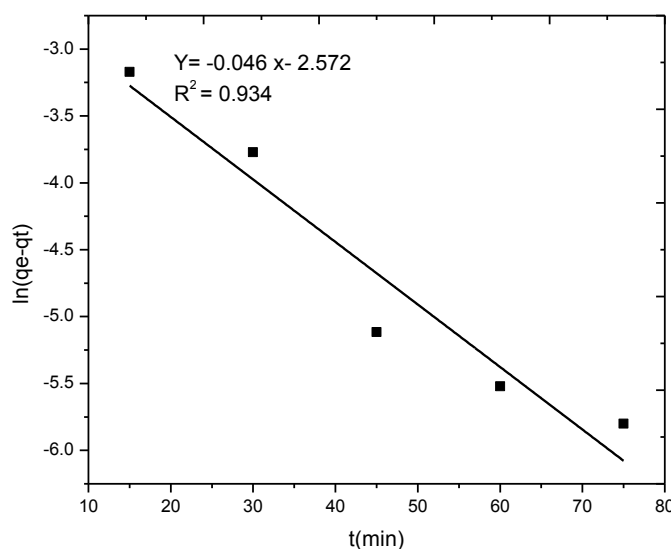


Figure III.7: Modèle du pseudo – premier ordre.

B. Le modèle du Pseudo deuxième ordre

L'intégration de l'équation cinétique de pseudo second-ordre (chapitre I, partie B) donne la relation linéaire : $t / q_t = 1 / (K_2 \cdot q_e^2) + (1 / q_e) \cdot t$

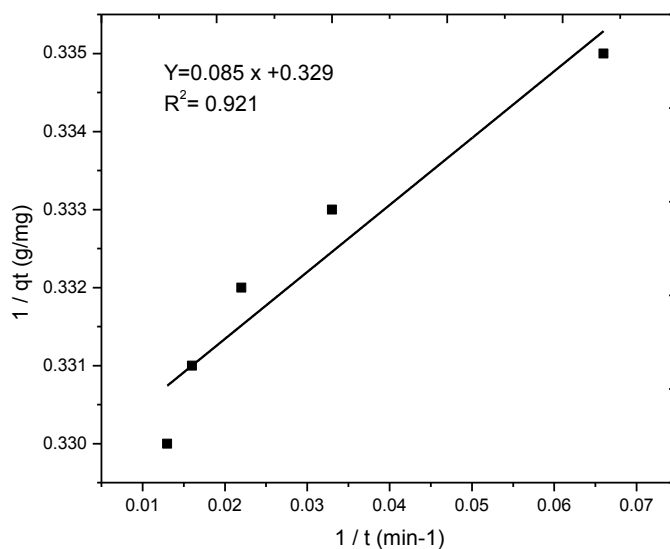


Figure III.8: Modèle du pseudo – second ordre.

C. Modèle de diffusion intra particulaire

La possibilité de résistance de diffusion intra particulaire affectant l'adsorption a été étudiée en utilisant le modèle de diffusion intra particulaire déjà décrit précédemment (chapitre I, partie B).

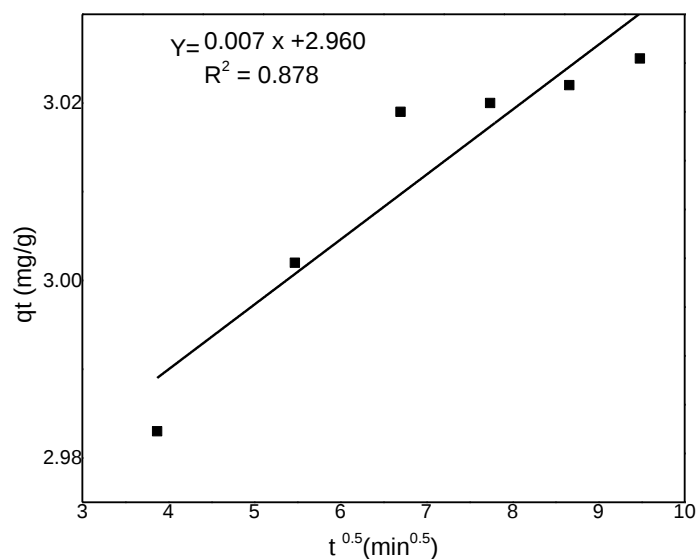


Figure III.9: Modèle de diffusion intra-granulaire.

D. Équation d'Elovich

L'équation d'Elovich est également utilisée avec succès pour décrire les cinétiques du second ordre en supposant que les surfaces solides réelles sont énergétiquement hétérogènes ^[49]. La forme linéaire de cette équation a été décrite précédemment (chapitre I, partie B).

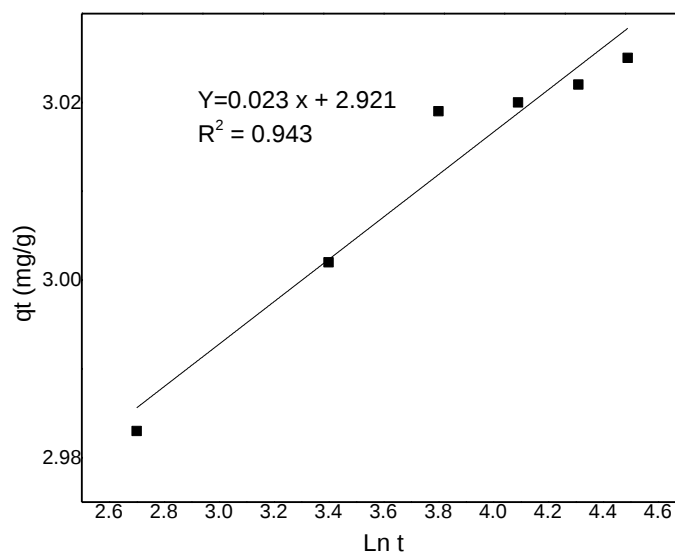


Figure III.10: Modèle d'elovich.

En fait cette série de cinétique d'adsorption, nous a permis de calculer les constantes cinétiques de chaque modèle. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de RC sur charbon actif.

Modèle du Pseudo-premier ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.046
	R^2	0.934
Modèle du Pseudo-second ordre	$K_2(\text{g}.\text{min}^{-1}.\text{mg}^{-1})$	1.2737
	$q_e(\text{mg}.\text{g}^{-1})$	3.039
	R^2	0.921
Modèle d'elovitch	$\alpha(\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0.023
	$\beta(\text{mg}.\text{g}^{-1})$	12.51
	R^2	0.943
Modèle de Diffusion intra-particulaire	$K_{int}(\text{mg/g min}^{1/2})$	0.007
	R^2	0.878

À partir du tableau (III.4), nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle d'elovitch avec un facteur de corrélation ($R^2 = 0.943$), on peut en déduire donc que le modèle d'elovitch est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de RC sur le charbon actif.

III.3.5.2 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Les modèles qui sont utilisés sont: le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich, et dont les équations définissant ces modèles ainsi que leurs transformées linéaires sont représentés précédemment dans le chapitre I.

A. Modèle de Langmuir

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du RC sur charbon actif modélisé par l'équation de Langmuir linéaire:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{(K_L \cdot q_{\max})} + \left(\frac{1}{q_{\max}} \right) \cdot C_e$$

est représenté dans le tableau (06) en annexe et les courbes est présentée dans la figure (III.11).

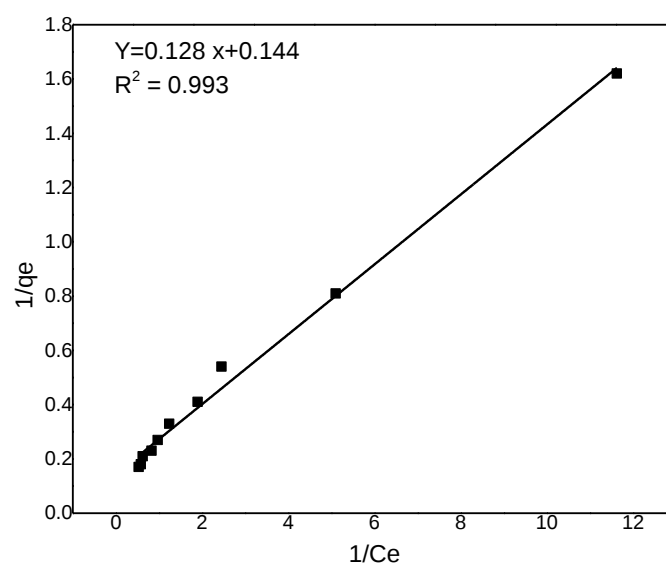


Figure III.11: Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir du RC sur charbon actif.

B. Modèle de Freundlich

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du RC sur CA modélisé par l'équation de Freundlich linéaire ($\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$) est représenté dans le tableau (06) en annexe et le courbe est présentée dans la figure (III.12).

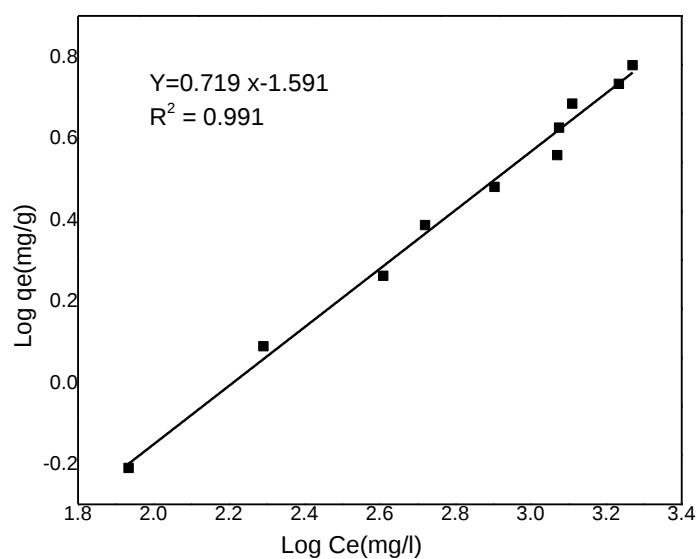


Figure III.12 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich du RC sur CA.

Les allures obtenues montrent que le processus d'adsorption de colorant pourraient se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau (III- 5) :

Tableau (III.5): Constantes des différents modélisation des isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur CA.

Le modèle de Langmuir	$K_L(l/mg)$	1.125
	$q_{max}(mg/g)$	7.8125
	R^2	0.993
Le modèle de Freundlich	K_F	0.2037
	n_f	1.39082
	R^2	0.991

À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich), on observe que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de la charbon actif.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre présente étude a pour objectif principal l'application des charbon actif dans l'adsorption de certains micropolluants présents dans les eaux résiduaires de l'industrie particulièrement l'industrie des textiles.

Nous nous sommes intéressés aux propriétés adsorbants des charbon actif qui pourraient être utilisées dans le traitement des eaux de pollution de rouge. L'utilisation de charbon dans un nouveau processus de traitement s'inscrirait dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal d'une part, de dégager quelques conclusions quant à l'importance dans l'adsorption de colorant, de la nature de charbon actif adsorbant.

Avant d'étudier la possibilité d'éliminer le colorant, les matériaux ont été caractérisés par: la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la porosité, l'humidité, la masse volumique apparent, la masse volumique réelle, pH et l'indice d'iode ont été également déterminés. Les caractérisations physico-chimiques ont montré que le charbon actif en grain présentent des propriétés bien distincte.

L'étude de l'adsorption de Rouge Congo sur les charbon a été suivie en fonction des différents paramètres physico-chimiques tels que: le pH, la masse, le temps de contact, la concentration. Des études cinétiques ont été réalisées afin de suivre le processus d'intercalation de Rouge Congo. Différents modèles mathématiques tels que (Langmuir, Freundlich, pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre, Elovitch et la diffusion intra particule) ont été réalisés. Les principaux résultats de cette étude montrent que:

- ✓ Nous pouvons constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide tandis que la deuxième est stable. Le temps de contact nécessaire pour obtenir un équilibre est environ une 90 minute.
- ✓ Les résultats obtenus les isothermes de charbon actif sont de type L et capacité maximale d'adsorption de 4.896 mg/g.
- ✓ Le pH le plus favorable pour meilleur adsorption avoisine la valeur de 2.
- ✓ Les modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption de la charbon actif.

- ✓ La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle du Elovitch est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'intercalation de RC dans les charbon actif. Dans ce modèle, les coefficients de corrélation sont des 0.943.

Enfin, il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur d'autres paramètres et de faire une étude comparative entre différents supports tels que les charbon actif utilisant d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de nos charbon actif.

Références bibliographique

- [1] **Z. Hassi ,S. Lechelah** , Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux , Master , Université d'El Oued (2011).
- [2] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de Strasbourg, (2011).
- [3] **M. Bouhamed , O. Dia** , Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master , université d'el oued,(2012).
- [4] Brevet APG-RCC :PCT / FR 99 /00748 du 31 mars (1999).
- [5] **M. Capon, V. Courilleu, C. Valette**, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [6] **A. Abdessemed**, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, université Mentouri, Constantine, (2009).
- [7] **N. Barka**, l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un Phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat,université Ibn Zohr-Agadir,(2008).
- [8] **M.N Crepy**. "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).
- [9] **E. Errais**, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de strasbourg, (2011).
- [10] **S.E. Manahan**, Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher,(1994).
- [11] **N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson**, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. JSDC, 114, 38-41, (1998).
- [12] **U. Pagga, D. brown**, the degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 4, 479-491, (1986).

- [13] **Zawlotzki Guivarch**, traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, electro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée,(2004).
- [14] **F. Ramade** , « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris,p.110 (2000).
- [15] **E. Koller**, Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. Avril (2005) p364 -366.
- [16] **Emilian Koller**, Aide mémoire, Génie chimique. 1ère édition Dunod, Paris, (2001).
- [17] **L. Robert**, Techniques de l'ingénieur «Génie des procédés ». Adsorption, (1999).
- [18] **S. Lagergren**, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven.Ventensskapsakad. Handlingar Band, V 24 (1998) 1-39.
- [19] **Y.S Ho, G. Mc Kay**, The Kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat Water Research V 34, (3) (2000) 735-742.
- [20] **Y.S. Ho, G. McKay**, Pseudo-second order model for sorption processes, Press Biochemistry, V 34, Issue 5, (1999) 451-465.
- [21] **Ho,Y and G. Mc Kay**, The sorption of Lead (II) ion on peat. Water Research, V 33, (2) (1999) 578-584.
- [22] **K. Fujiwara et al**, Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, J. Hazard. Mater V 146, Issues 1-2, (2007) 39-50.
- [23] **Travis, C.C. Etnier, E.L**, 'A survey of sorption relationships for reactive solutes'. Journal of Environmental Quality,1981,10,3-17.
- [24] **D.LEINEKUGEL-LE-COCQ** (2004), Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.), thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon .
- [25] **Langmuir I**, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc.,40, (1918), p1361-1403.

- [26] **Duong D. Do**, Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2), 1989.
- [27] **Webber T. W , Chakkravorti R.K**, Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption. *AIChE j.*,20,(1974), p228-238.
- [28] **L.amirouche, Outioua**, Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Magister, université Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU, (2011).
- [29] **A.R. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad**, *J. Colloid Interface Sci.* 194 (1997) 154- 165.
- [30] **Yahiaoui N**, ''etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif'', thèse de magistère ,Université Mouloud mammeri, tizi ousou,(2012).
- [31] **Nouzha Bouziane**, élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Magister , Université Mentouri , Constantine,(2007).
- [32] **Baghriche Oualid**, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Magistère, Mentouri , Constantine,(2005).
- [33] **Carmen Manole Creangă**, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, université de Toulouse, (2007).
- [34] **A. Chauvel, G. Monnier**, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. *C. R. Acad. Sci.*, 264, série D, 1969-1972. (1967).
- [35] **S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi**. Valorisation d'un résidu naturel lignocellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes- *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* (2007) 187-192.

- [36] **Reffas Abdelbaki**, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse doctorat, université mentouri-constantine, (2010).
- [37] **M. Gueye, J. Blin, C. Brunschwig**, Etude de la synthèse des charbons actifs à partir de biomasses locales par activation chimique avec H_3PO_4 , journées scientifique d'2iE, 2011 éme édition, 4 – 8 avril 2011.
- [38] **Mbaye Gueye**, Synthèse et étude des charbons actifs pour le traitement des eaux usées d'une tannerie, Master, institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, (2008/2009).
- [39] **Chaouch Noura**, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, thèse doctorat, université hadj lakhdar – batna, (2014).
- [40] **Bouchelta Chafia**, Etude de l'adsorption des métaux Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{6+} sur charbon actif en grain, Modélisation, Magister, université badji mokhtar – Annaba, (2003).
- [41] **M. Bouhamed, O. Dia**, Etude de l'élimination du colorant Rouge Congo par adsorption sur des matériaux argileux naturels, Master, université d'eloued, (2012).
- [42] **O. Baghrich**, Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, Magister, université mentouri constantine faculté des sciences exactes, (2005).
- [43] **VENKAT S., VIJAY BABU P V.**, (2013). Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol 44, p81–88.
- [44] **Mahmoud Trachi, Nassima Bourfis, Salem Benamara, Hassina Gougam**, «Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de la coquille d'amande (*Prunus amygdalus*) amère», *BASE* [En ligne], Volume 18 (2014),
- [45] **Ibrahim Tchakala, L. Moctar Bawa, G. Djaneye-Boundjou, K. S. Doni et Pnambo**, Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton, Int. J. Biol. Chem. Sci. 6(1): 461-478, February 2012.

- [46] **Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jin , Chris W.K. Chow , Chris Saint**, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, Chemical Engineering Journal 148 (2009) 354-364.
- [47] **B.H. Hameed**, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. Colloids and Surfaces A: Physicochemical .Eng. Aspects 307 (2007) 45-52.
- [48] **J.P. Wang, H. M. Feng, H.Q. Yu**, Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. j.Hazardous materials 144 (2007) 200-207.
- [49] **Rudzinski, W,, Panczyk, T**, 2002, The Langmurian adsorption kinetics revised : a farewell to the XXth century theories, Adsorption, 8, 23-34.

Annexe

Tableau (01): Etalonnage des solution.

V (RC)	5	10	15	20	25
V (H₂O)	45	40	35	30	25
C (mg/l)	5	10	15	20	25
Abc	0.270	0.506	0.766	1.015	1.259

Tableau (02): données expérimentales de l'effet de masse sur l'adsorption de Rouge Congo sur charbon actif.

M (g)	0.02	0.04	0.08	0.18	0.24	0.30	0.4	0.5	0.6
Ce(mg/L)	1.367	1.261	1.224	1.157	1.080	1.006	0.957	0.951	0.9505
RC%	94.532	94.956	95.104	95.372	95.68	95.976	96.182	96.196	96.197

Tableau (03): données expérimentales de l'effet du pH sur l'adsorption de Rouge Congo sur charbon actif.

pHi	2	4	6	8	10	12
pHe	3.11	6.36	7.48	7.84	9.5	10.12
Ce(mg/l)	0.510	0.520	0.572	0.572	0.553	0.556
R%	97.96	97.92	97.72	97.72	97.78	97.78

Tableau (04): données expérimentales de la cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur charbon actif.

Temps(min)	15	30	45	60	75	90	105	120
Ce(mg/l)	1.135	0.984	0.844	0.834	0.823	0.800	0.800	0.800
q_{ads}(mg/g)	2.983	3.002	3.019	3.020	3.022	3.025	3.025	3.025

Tableau (05): données expérimentales de l'isotherme d'adsorption de Rouge Congo sur charbon actif.

Ci(mg/l)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
C_e(mg/l)	0.086	0.196	0.407	0.525	0.802	1.024	1.191	1.600	1.717	1.884
q_e(mg/l)	0.614	1.225	1.824	2.434	3.024	3.622	4.226	4.800	4.880	4.896

Tableau (06): détermination des isothermes de Freundlich et Langmuir.

Ce(mg/l)	0.086	0.196	0.407	0.525	0.802	1.024	1.191	1.600	1.717	1.884
Qe (mg/g)	0.614	1.225	1.824	2.434	3.024	3.622	4.226	4.800	4.880	4.896
Log Ce	1.934	2.292	2.609	2.720	2.904	3.071	3.075	3.11	3.234	3.27
Log Qe	-0.211	0.088	0.261	0.386	0.480	0.558	0.625	0.681	0.733	0.779
1/Ce	11.62	5.10	2.45	1.90	1.24	0.97	0.83	0.62	0.58	0.53
1/Qe	1.62	0.81	0.54	0.41	0.33	0.27	0.23	0.21	0.18	0.17

Tableau (07): Paramètres équationnels du modèle du pseudo-premier ordre.

t (min)	15	30	45	60	75
ln (qe – qt) (mg/g)	-3.170	-3.772	-5.115	-5.521	-5.801

Tableau (08): Paramètres équationnels du modèle du pseudo-second ordre.

1 / t (min⁻¹)	0.066	0.033	0.022	0.016	0.013
1 / qt (g/mg)	0.335	0.333	0.332	0.331	0.330

Tableau (09): Paramètres équationnels du modèle de diffusion intra-granulaire.

t^{0,5}(min^{0,5})	3.87	5.47	6.70	7.74	8.66	9.48
qt (mg/g)	2.983	3.002	3.019	3.020	3.022	3.025

Tableau (10) : Paramètres équationnels du modèle d'elovitch .

Ln t(min)	2.70	3.40	3.80	4.09	4.31	4.49
qt (mg/g)	2.983	3.002	3.019	3.020	3.022	3.025

Résumé:

La pollution des eaux, en particulier les eaux de surfaces, due au développement des industries du textile est devenue un problème majeur pour l'environnement. Plusieurs méthodes et techniques de traitement de ces eaux polluées sont utilisées pour les décontaminés. Parmi ces techniques, l'adsorption sur charbon actif. Cette technique a montré de grandes capacités de dépollution des eaux industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains colorants.

Notre présent travail a pour objectif principal l'étude de l'adsorption de colorant Rouge Congo en solution par la charbon actif. Les adsorbants ont été caractérisés par IR, les taux d'humidité, la masse volumique, porosité, l'indice d'iode et le pH. Des études cinétiques ont été réalisées pour estimer la capacité de la rétention de ce colorant et les résultats expérimentaux obtenus montrent que charbon actif sont de bons adsorbants qui présentent des caractéristiques d'adsorption favorables à l'élimination de ces colorants textiles de synthèse, Alors que le pourcentage de retrait de 95% en un temps de contact égal 90 minutes.

Mots clés : colorants, adsorption, charbon actif, isothermes, cinétique, Rouge Congo.

Abstract:

Water pollution, particularly surface water, due to developpement textile industries has become a major environmental problem. Several methods and techniques of treating these polluted waters are used for decontamination. Among these techniques, adsorption on the activated carbon. This technique has shown great industrial water pollution control capacities. It is also very simple and effective for the removal of certain dyes.

Our present work has as main objective the study of Congo Red in aqueous solution dye adsorption by activated carbon .We studied analytical uptake by infrared study of humidity, porosity volumetric mass, and significance of iodine points. Isotherm studie were carried out to estimate the capacity of the retention of the dye and the experimental results obtained show that the activated carbon are good adsorbents which exhibit adsorption characteristics favor the elimination of these textile synthetic dyes, The shrinkage percentage of 95% in a contact time equal to 90 minutes.

Key words: adsorption, dyes, activated carbon, isotherms, retention, Red Congo.

المخلص :

أصبح تلوث المياه لاسيما المياه السطحية الناتج عن تطور وانتشار بعض الصناعات كصناعة الغزل والنسيج من بين المخاطر الأساسية على البيئة ، عدة طرق و تقنيات لمعالجة المياه استعملت للتخلص من الملوثات من بينها الادمصاص بواسطة الكربون النشط الذي له قدرة عالية على إزالة تلوث المياه المستعملة خاصة الصناعية .فهي سهلة و فعالة لإزالة بعض الأصباغ.

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة ادمصاص الصبغة Rouge Congo بواسطة الفحم النشط. قمنا بدراسة تحليلية للممتص بواسطة الاشعة تحت الحمراء و بدراسة نسبة الرطوبة، الكتلة الحجمية، المسامية، الدليل الهيدروجيني و دلالة اليود. و قد اجريت الدراسة الحركية لتقدير قدرة احتباس هذه الصبغة. النتائج التجريبية المحصل عليها بينت ان الكربون النشط جاذب جيد وله خواص ادمصاصية ايجابية لنزع ملونات النسيج المصنعة بحيث كانت نسبة الازالة 95% في زمن تلامس قدره 90 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص، ملونات، الكربون النشط، ايزوتارم، الحركية، Rouge Congo.