



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Benbadis de Mostaganem

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : M..... /

Mémoire pour l'obtention du

DIPLÔME DE MAGISTER EN CHIMIE

OPTION : CHIMIE APPLIQUEE ET DEVELOPPEMENT DURABLE

Présenté par

M^r DOUINAT Oukacha

THEME

*VALORISATION D'UN DÉCHET AGRO-ALIMENTAIRE
POUR L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS*

Soutenu le : 04/04/2012

Devant le Jury

Président	M ^r BELHAKEM Mostefa	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	M ^r BELOUATEK Aissa	Professeur	Centre Universitaire de Relizane
Examineur	M ^r DJENNAD M'Hamed	Professeur	Université de Mostaganem
Promoteur	M ^r BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2011 /2012

DEDICACES

Dédicaces

Avec tout amour et respect je dédie ce modeste travail :

A mes très chers parents qui ont su m'orienter et toujours veiller sur moi.

A mon cher frère : Abdelkader, et mes chères sœurs : Zheira, Fatima, Oumelkheir et Zohra.

A mon grand'père paternel et mon grand'père maternel,

A la mémoire de ma grand'mère paternelle et ma grand'mère maternelle, à qui je souhaite le paradis.

A tous mes oncles, mes tantes, toute la famille Douinat et Ghali

Je dédie aussi ce travail à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé pour finir ce travail,

A tous mes professeurs qui nous ont formés.

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années d'études.

Je tiens à remercier mon promoteur, Monsieur Benaouda BESTANI Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour son encadrement, son soutien tout au long de mon travail ainsi que son aide documentaire et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier Monsieur BELHAKEM Mostefa, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepter de présider le jury de ce mémoire.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les membres du jury Monsieur BELOUATEK Aissa, Professeur au centre universitaire de Relizane et Monsieur DJENNAD M'Hamed Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques constructifs pour m'aider, par leurs commentaires et leurs discussions d'améliorer davantage ce travail.

Je suis très reconnaissant à M^{me} M. ZOHRA pour son aide, sa disponibilité, sa bonne humeur, ses orientations et ses remarques fructueuses.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire : M^r Amine, Mr et M^{me} Benzekri, M^{me} S. Bengoua, M^{me} M. Medeghri, M^{me} Bouhdiba, qui m'ont entourés durant les nombreuses journées de travail et toujours montrés leur intérêt et leur aide pour mon travail.

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui nous a aidé de près ou de loin, ma famille et mes amis.

Finalement je remercie tous les professeurs du département de chimie.

RESUME

Résumé

Les effluents aqueux chargés en colorant provenant de diverses industries sont des sources importantes de pollution continue de l'eau. Le rouge Congo est un colorant anionique azoïque. Cette catégorie de colorant est la plus utilisée dans l'industrie ainsi que les colorants azoïques sont toxiques, mutagènes, cancérigènes et provoquent des risques majeurs à la vie aquatique.

L'objectif de notre travail est d'éliminer le Rouge Congo par adsorption sur support obtenu à partir d'un déchet agro-alimentaire (la drêche), où le critère principal du choix de ce dernier repose surtout sur des considérations purement économiques.

Les résultats expérimentaux ont montré que l'utilisation de la drêche pour l'élimination du Rouge Congo permet d'atteindre une capacité de fixation de l'ordre de 43,29 mg/g, à l'état brut et 117,65 mg/g après leur activation par l'acide sulfurique (40%).

Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir et moins bien pour le modèle de Freundlich.

Les charbons actifs préparés à base de la drêche peuvent être valorisés pour qu'on puisse les utiliser dans les stations de dépollution des eaux usées.

Mots clés :

Colorant Azoïque, Rouge Congo, Charbon actif, Adsorption, eaux usées.

Abstract

Aqueous effluents loaded with dye from various industries are major sources of pollution continues to water. Congo red is an azo dye anion. This class of dye is the most widely used in industry as well as dyes Azo are toxic, mutagenic, carcinogenic and cause major risk to aquatic life.

The aim of our work is to eliminate the adsorption of Congo Red medium obtained from a food waste (spent grain), where the main criterion for choosing the latter is mainly based on purely economic considerations.

The experimental results showed that the use of grains for the elimination of Congo red can reach a binding capacity of about 43.29 mg / g, in the rough and 117.65 mg / g after activation with sulfuric acid (40%). The modeling results showed good correlation of experimental data with the Langmuir model and less for the model of Freundlich .

Activated carbons prepared from the grains can be recovered so they can be used in stations wastewater treatment.

Keywords:

Azo dye, Congo Red, Activated Carbon, Adsorption, wastewater.

ملخص :

لا تزال النفايات السائلة المحملة بالصبغة من مختلف الصناعات هي المصادر الرئيسية لتلوث المياه. احمر الكونغو هو عبارة عن صبغ أزوتي أبوني. هذا النوع من الصبغة هي الأكثر استخداما في الصناعة الأزوتية هي سامة ، مطفرة ، مسرطنة وتسبب خطرا كبيرا على الحياة المائية. الهدف من عملنا هو القضاء على احمر الكونغو بواسطة الامتزاز المتحصل عليه من بقايا الحبوب (الحبوب قصى) ، حيث يستند المعيار الرئيسي لاختيار هذا الأخير على اعتبارات اقتصادية بحتة. وأظهرت نتائج التجارب أن استخدام الحبوب من أجل القضاء على الكونغو الحمراء يمكن أن تصل قدرة الامتزاز حوالي 29.43 ملغ / غ قبل التنشيط ، و 117.65 ملغ / غ بعد التنشيط مع حامض الكبريتيك (40 %). وأظهرت نتائج النمذجة علاقة جيدة من البيانات التجريبية مع نموذج لنجميور وأقل للنموذج فروندليتش . الكربون المنشط المحضر من بقايا الحبوب بحيث يمكن استخدامه في محطات معالجة مياه الصرف الصحي .

الكلمات الرئيسية :

الأصبغ الأزوتية، احمر الكونغو ، الكربون المنشط ، الامتزاز ، مياه الصرف .

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des Tableaux

Liste des figures

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I. Généralités..... 04

I.1. Définition d'un colorant..... 04

I.2. Constitution et couleur..... 05

I.3. Utilisation et application des colorants..... 06

I.4. Classification des colorants..... 06

I.4.1. Classification chimique..... 07

I.4.1.1. Colorants azoïques..... 07

I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques..... 07

I.4.1.3. Colorants indigoïdes..... 08

I.4.1.4. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane..... 08

I.4.1.5. Les phtalocyanines..... 09

I.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés..... 09

I.4.1.7. Les colorants xanthène..... 10

I.4.2. Classification tinctoriale..... 10

I.4.2.1. Les colorants à mordants..... 11

I.4.2.2. Les colorants acides ou anioniques..... 11

I.4.2.3. Colorants directs (ou substantifs)..... 12

I.4.2.5. Colorants cationiques (ou basiques)..... 12

I.4.2.6. colorants à complexe métallique..... 12

I.4.2.7. Colorants réactifs..... 13

I.4.2.8. Colorants au soufre..... 13

I.4.2.9. Colorants de cuve et leurs leuco-esters..... 14

I.4.2.10. Colorants azoïques insolubles..... 14

I.4.2.12. Colorants dispersés ou plastosolubles..... 15

I.4.2.13. Colorants d'oxydation..... 15

I.4.3. Les pigments..... 15

I.5. Les colorants et l'environnement..... 16

I.5.1. Pollution engendrée par les colorants..... 16

I.6. Toxicité des colorants..... 16

I.7. Traitement des eaux contaminées.....	17
---	----

Chapitre II : Le charbon actif

II.1. Introduction.....	19
II.2. Charbon actif.....	19
II.3. Différentes formes de charbon actif.....	20
II.3.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	20
II.3.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre.....	20
II.3.1.2. Avantages du charbon actif en poudre.....	20
II.3.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre.....	21
II.3.2. Charbon actif granulé (CAG).....	21
II.3.2.1. Utilisation du charbon actif granulé.....	22
II.3.2.2. Avantages du charbon actif granulé.....	22
II.3.2.3. Inconvénients du charbon actif granulé.....	22
II.4. Utilisations spécifiques.....	23
II.5. Sources du charbon actif.....	24
II.6. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif.....	25
II.6.1. La pyrolyse.....	25
II.6.2. Activation d'un matériau végétal.....	25
II.6.2.1. Activation physique.....	26
II.6.2.2. Activation chimique.....	26
II.7. Structure poreuse du charbon actif.....	26

Chapitre III : Caractérisation du charbon actif

III. Caractérisation du charbon actif.....	27
III.1. La surface spécifique d'un charbon actif.....	27
III.1.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller.....	28
III.2. Structure chimique à la surface du charbon actif.....	30
III.2.1. Microstructures du charbon actif.....	31
III.2.2. Les fonctions de surfaces.....	31
III.2.2.1. Caractère acide d'un charbon actif.....	32
III.2.2.2. Caractère basique d'un charbon actif.....	32
III.3. Indice d'iode.....	32
III.4. Indice du bleu de méthylène.....	33
III.5. Indice du phénol.....	33

III.6. Méthode de Boehm.....	33
III.7. La spectrométrie infrarouge.....	34
III.7.1. Définition.....	34
III.7.2. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge.....	34

Chapitre VI : L'adsorption

IV. L'adsorption.....	36
IV.1. Définition de l'adsorption.....	36
IV.2. Différents types d'adsorption.....	37
IV.2.1. Adsorption physique.....	37
IV.2.2. Adsorption chimique.....	37
IV.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	38
IV.3.1. La température.....	39
IV.3.2. Nature de l'adsorbant.....	39
IV.3.3. Nature de l'adsorbat.....	39
IV.3.4. La concentration.....	39
IV.3.5. Nature du solvant.....	40
IV.3.6. Vitesse d'adsorption.....	40
IV.4. Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption.....	40
IV.5. Isotherme d'adsorption.....	41
IV.5.1. Définition.....	41
IV.5.2. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	42
IV.5.3. Types d'isotherme d'adsorption.....	42
IV.5.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	44
IV.5.4.1. Modèle de Langmuir.....	44
IV.5.4.2. Modèle de Freundlich.....	45
IV.5.4.3. Modèle de Langmuir-Freundlich.....	45
IV.6. Cinétique d'adsorption.....	45
IV.6.1. Le modèle pseudo premier ordre.....	46
IV.6.2. Le modèle pseudo second ordre.....	47
IV.6.3. Diffusion intra particule.....	47
IV.7. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption.....	48

Chapitre V : Partie expérimentale

V. Expérimentation.....	49
V.1. Présentation de sous-produit de brasserie (les drêches).....	49

V.1.1. Humidité et taux de matière sèche.....	49
V.1.2. Le taux de matières azotées totales.....	50
V.1.3. Le taux de matières grasses.....	50
V.1.4. Les fibres alimentaires.....	50
V.2. Préparation de l'adsorbant.....	50
V.2.1. Broyage et tamisage.....	50
V.2.2 Activation chimique.....	50
V.2.2.1. Par l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄).....	50
V.3. Description des différentes techniques de caractérisation.....	52
V.3.1. Indice d'iode.....	52
V.3.1.1. Définition.....	52
V.3.1.2. Méthode iodométrique.....	52
V.3.1.3 Préparation des solutions.....	52
V.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode.....	53
V.3.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène.....	54
V.3.3. Mise en évidence des propriétés acides.....	55
V.3.3.1. Méthode de Boehm.....	55
V.3.3.2. pH de Point de Charge Zéro (pH _{pcz}).....	56
V.3.3.2.1. Protocole expérimental.....	57
V.4. Choix des molécules étudiées.....	58
V.4.1. Rouge Congo.....	58
V.4.1.1. Propriétés acido-basiques.....	59
V.4.1.2. Utilisation.....	60
V.4.1.3. Toxicité.....	60
V.5. Dosage par spectrophotométrie.....	61
V.5.1. Loi d'absorption.....	61
V.5.1.1. Loi de BEER LAMBERT.....	61
V.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du rouge Congo.....	61
V.6. Tests d'adsorption.....	63
V.6.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption.....	63
V.6.2. Etude de l'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption.....	66
V.6.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.....	67
V.6.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du.....	68
V.6.5. Paramètres thermodynamiques.....	69
V.6.6. Isothermes d'adsorption du rouge Congo.....	71

V.6.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	71
V.6.7. Cinétique d'adsorption du Rouge Congo.....	75
CONCLUSION GENERALE.....	86
Références bibliographiques.....	88
Annexe.....	96

LISTE

DES TABLAEAUX

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde.....	6
Tableau I.2. Classification des colorants.....	7
Tableau .II.1 : Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).....	21
Tableau .II.2. Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants	23
Tableau III.1. Les principaux groupements fonctionnels et leurs longueurs d'onde.....	35
Tableau IV1. La différence entre la chimisorption et la physisorption.....	38
Tableau V.1. Composition chimique de co-produit de l'orge (en % du produit sec)	49
Tableau V.2. Valeurs de l'indice diode pour les adsorbants étudiés.....	53
Tableau V.3. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.....	54
Tableau V.9. Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs.....	56
Tableau V.10. Point de charge zéro des différents adsorbants.....	57
Tableau V.11. Propriétés physico – chimiques du Rouge Congo.....	60
Tableau V.43. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par les différents adsorbants.....	70
Tableau V.49. Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du rouge Congo par la drêche brute et activée à température ambiante.....	74
Tableau V.60. Paramètres de l'étude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo.....	84
Tableaux à l'annexe	
Tableau V.4. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche brute.....	96
Tableau V.5. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H ₂ SO ₄ (10%)...	96
Tableau V.6. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H ₂ SO ₄ (20%)...	96
Tableau V.7. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H ₂ SO ₄ (40%)...	96
Tableau V.8. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de CA de Merck.....	96
Tableau V.12. Etablissement de la courbe d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{max}=497nm$).....	97
Tableau V.13 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption RC par la drêche brute (C ₀ = 50 mg/L).....	97
Tableau V.14 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption RC par la drêche brute (C ₀ = 100 mg/L).....	97

Tableau V.15	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA1 ($C_0 = 50$ mg/L).....	97
Tableau V.16	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA1 ($C_0 = 100$ mg/L).....	98
Tableau V.17	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA2 ($C_0 = 50$ mg/L).....	98
Tableau V.18	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA2 ($C_0 = 100$ mg/L).....	98
Tableau V.19	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA3 ($C_0 = 100$ mg/L).....	98
Tableau V.20	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CHA3 ($C_0 = 150$ mg/L).....	99
Tableau V.21	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CA de Merck ($C_0 = 200$ mg/L).....	99
Tableau V.22	Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du RC par le CA de Merck ($C_0 = 300$ mg/L).....	99
Tableau V.23	Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par drêche brute.....	99
Tableau V.24	Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1($t = 2h$).....	100
Tableau V.25	Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2 ($t = 2h$).....	100
Tableau V.26	Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3($t = 2h$).....	100
Tableau V.27	Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck	100
Tableau V.28	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.....	101
Tableau V.29	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	101
Tableau V.30	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA2.....	101
Tableau V.31	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	101
Tableau V.32	Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du RC par le charbon actif de Merck	102
Tableau V.33	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du RC par la drêche brute.....	102
Tableau V.34	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA1	102
Tableau V.35	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA2	102
Tableau V.36	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	103
Tableau V.37	Etude de l'effet de la température sur l'adsorption du RC par le CA de Merck.....	103
Tableau V.38	Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par la drêche brute	103

Tableau V.39 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA1	103
Tableau V.40 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA2.....	104
Tableau V.41 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA3.....	104
Tableau V.42 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RC par le CA de Merck	104
Tableau .V.44 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute	105
Tableau .V.45 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	105
Tableau .V.46 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.....	105
Tableau .V.47 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA3	106
Tableau .V.48 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par le CA de Merck.....	106
Tableau V.50. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute	106
Tableau V.51. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.....	107
Tableau V.52. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	107
Tableau V.53. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	107
Tableau V.54. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2	108
Tableau V.55. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2	108
Tableau V.56. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3	108
Tableau V.57. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	108
Tableau V.58. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par le CA de Merck	109
Tableau V.59. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par le CA de Merck	109

LISTE

DES FIGURES

Liste des figures

Figure. I.1. Azobenzène.....	7
Figure I.2. Squelette anthraquinonique.....	8
Figure I.3. Squelette indigoïde.....	8
Figure. I.4. Structure du triphénylméthane.....	9
Figure. I.5. Structure de base des phtalocyanines.....	9
Figure.I.6. Structure de base des colorants nitrés et nitrosés.....	10
Figure I.7. Xanthène.....	10
Figure.1.8. colorant C.I.mordant bleue 9.....	11
Figure. I.9. Colorant C.I. Acid red 27.....	11
Figure. I.10. colorant CI direct Bleue 1.....	12
Figure .I.11. Colorant CI Basic green 4.....	12
Figure. I.12. Bleu Acide. 158.....	13
Figure .I.13. Jaune de Soufre.4.....	14
Figure.1.14. Colorant CI Disperse Yellow 3.....	15
Figure. I.15. pigment synthétique.....	16
Figure .II.1 : Structure du charbon actif.....	19
Figure .II.2 : Charbon actif en poudre.....	20
Figure .II.3 : Charbon actif granulé.....	21
Figure III.1. Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif.....	28
Figure .III.2. Représentation graphique de l'isotherme de (B.E.T.) linéarisée.....	29
Figure III.3. Une feuille de graphène.....	31
Figure III.4. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif	32
Figure IV.1 Principe du phénomène de l'adsorption.....	36

Figure IV.2. Classification des isothermes selon Brunauer.....	43
Figure IV.3. Modèle d'adsorption en monocouche.....	44
Figure V.1. Activation de la drêche par H ₂ SO ₄ à différentes concentrations.....	51
Figure V.2 : valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés.....	54
Figure V.3. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.....	55
Figure V.4. Représentation du pH _{PCZ} des différents adsorbants.....	57
Figure V.5. Structure du Rouge Congo.....	59
Figure V.6. Droite d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{max}=497\text{ nm}$).....	62
Figure V.7 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par la drêche brute.....	63
Figure V.8 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA1.....	64
Figure V.9 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA2.....	64
Figure V.10 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA3.....	65
Figure V.11 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CA de Merck.....	65
Figure V.12 Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption du rouge Congo.....	66
Figure V.13. Effet du pH d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs.....	67
Figure V.14. Effet de la température d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs.....	69
Figure V.15 : Evolution de Ln(K _d) en fonction de (1/T) pour l'adsorption du RC par les différents adsorbants.....	70
Figure V.16 : Isothermes d'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants.....	72
Figure V.17. Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption du RC par les différents adsorbants.....	73
Figure V.18. Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption du RC par les différents adsorbants.....	73
Figure V.19. Pseudo 1 ^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.....	76
Figure V.20. Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.....	76
Figure V.21. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.....	77
Figure V.22. Pseudo 1 ^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	77

Figure V.23. Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	78
Figure V.24. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.....	78
Figure V.25. Pseudo 1 ^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.....	79
Figure V.26. Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.....	79
Figure V.27. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.....	80
Figure V.28. Pseudo 1 ^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	80
Figure V.29. Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	81
Figure V.30. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.....	81
Figure V.31. Pseudo 1 ^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.....	82
Figure V.32. Pseudo 2 ^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.....	82
Figure V.33. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.....	83

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement 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.

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'agence de protection de l'environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

L'organisation mondiale de la santé et l'Union Européenne quand à elles ne fixent pas des lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA) [1].

De leur côté, les chercheurs scientifiques de divers horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine, ...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de pollution impliquées directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

L'industrie des colorants produit aujourd'hui des quantités énormes de matières colorantes. Ces colorants sont employés pour l'impression, la teinture des fibres textiles, du papier, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et trouvent un emploi comme additifs des produits alimentaires. Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, les colorants des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH et certains d'autres sont employés dans l'industrie pharmaceutique [2]. Les effluents aqueux de ces différentes industries contiennent plusieurs types de colorants synthétiques.

Un très peu de ces colorants est fortement visible et empêche la photosynthèse de la flore ainsi qu'il peut affecter le cycle de nourriture de la vie aquatique à cause de la toxicité et des effets cancérigènes et mutagènes.

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (-N=N-). Le rouge de Congo est un colorant diazoïque anionique [3]. Ce colorant a été connu pour causer une réaction allergique, toxicité aiguë, cancérogénicité, toxicité cutanée, cytotoxicité, génotoxicité, mutagénicité et neurotoxicité[4].

Introduction générale

Les colorants synthétiques, tel que le rouge de Congo (CR), sont difficilement biodégradés en raison de leurs structures aromatiques complexes, qui fournissent aussi une stabilité aux agents physico-chimiques, thermiques et optiques de traitement [5]. Bien que ces effluents puissent être traités avec des procédés physico-chimiques de séparation conventionnels comme l'adsorption, osmose inverse, échange d'ions, coagulation, précipitation et l'oxydation,

Donc l'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques [6, 7], mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux.

La préparation de charbons actifs à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

L'objectif de notre travail est d'éliminer un colorant synthétique diazoïque tel que le Rouge Congo par adsorption sur support obtenu à partir d'un déchet agro-alimentaire (la drêche), où le critère principal du choix de ce dernier repose surtout sur des considérations purement économiques. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grands investissements en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité, car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Ce mémoire comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les colorants

Le second chapitre, nous présenterons succinctement les milieux adsorbants, notamment les charbons actifs, nous verrons la transformation de la matière végétale en charbon actif ainsi que les méthodes de préparation permettant l'obtention d'un tel matériau.

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, en particulier la détermination de la surface spécifique par la méthode dite BET, la microporosité par l'indice d'iode, la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène. La caractérisation chimique permettant d'évaluer les groupements fonctionnels existant à la surface du charbon est étudiée par la méthode de Boehm, analyse par IRTF.

Introduction générale

Le quatrième chapitre concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide sans réaction chimique. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats.

Le cinquième et dernier chapitre, concernant en premier lieu la préparation de charbons actifs à partir de la drêche en utilisant l'activation chimique par un agent chimique déshydratant tel que l'acide sulfurique à différentes concentrations massiques (10%, 20% et 40%) et la caractérisation du matériau obtenu par quelques paramètres physico-chimiques tels que la valeur de l'indice d'iode, et les groupements fonctionnels sur la surface de la drêche. Une étude comparative est entreprise en utilisant le charbon actif de Merck commercial. Aussi on fait l'étude de la performance du charbon actif issu de la drêche qui est indiqué en étudiant l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que le temps de contact, le pH, la dose, la température, l'isotherme d'adsorption de Rouge Congo par ces charbons et enfin une étude cinétique de l'adsorption effectuée sur le polluant choisi.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE I

CHAPITRE I : Les Colorants

I. Généralités

La couleur de l'eau potable est due à l'absorption de certaines longueurs d'onde des radiations de lumière normale «blanche» par des substances dissoutes ou dispersées à l'état colloïdale, à la fluorescence dans la région des longueurs d'onde visibles, des substances qui absorbent la lumière «blanche» ou ultraviolette [8].

Donc la couleur est une manifestation de l'interaction entre la lumière visible et la matière qui nous paraîtra alors colorée par elle-même.

Le phénomène de la vision, lui aussi, résulte d'une adsorption de la lumière par la rétine, absorption modifiant par une série de réaction chimique, la structure des protéines du système visuel et provoquant une suite de réponses chimiques ayant pour effet de transmettre les signaux reçus le long du nerf optique jusqu'au cerveau [9].

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par Perkin en 1856. Suivant cet exemple, les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de nom de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.) [10].

La plupart des colorants sont issus de cinq matières premières fondamentales benzène, toluène, xylène, naphthalène, anthracène, initialement toutes extraites de l'huile. Les progrès technologiques actuels permettent de les synthétiser, en majorité à partir du pétrole [11].

Pour les usages textiles, on dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents répertoriés dans la couleur index, sous 40000 dénominations commerciales [11]. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : Jaune Acide.1.).

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes solides (poudres, granulés), ou liquides (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

I.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés «chromophores» qui sont des

groupements : $C=O$, $C=S$, $-C=N$, $N=N$, $-N=O$, $-NO_2$, les molécules ainsi transformés deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés auxochromes.

Les auxochromes sont essentiellement les groupes $-NR_2$, $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$ et $-COOH$ et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons sont responsables de leurs effets.

Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [11].

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères (Zawlotzki guivarch, 2004):

- * résistance à l'abrasion,
- * stabilité photolytique des couleurs,
- * résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.2. Constitution et couleur

L'irradiation d'une matière par la lumière blanche se traduit, selon la structure de cette matière et l'état de sa surface, par les phénomènes suivants :

- Toutes les radiations incidentes sont réfléchies ou diffusées, la matière nous apparaît alors «blanche».
- Toutes les radiations sont absorbées, la matière nous apparaît « noire » et
- Une partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît «colorée».

A l'intérieur du domaine visible, des bandes plus étroites de longueurs d'onde bien définies. Ces couleurs peuvent s'obtenir non seulement en produisant de la lumière d'une longueur d'onde bien déterminée mais aussi à partir de la lumière blanche, par absorption de «couleurs complémentaires» apparaissent les perçus des substances qui nous entourent.

Le tableau suivant (Tableau I.1) indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'ondes de la lumière absorbée [11].

Tableau I.1 : Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde absorbée en (nm)	Couleur perçue	Couleur absorbée
400 – 435	Jaune vert	Violet
435 – 480	Jaune	Bleu
480 – 490	Orangé	Vert bleu
490 – 560	Rouge	Bleu – vert
560 – 580	Violet	Jaune vert
580 – 595	Bleu	Jaune
595 – 605	Vert bleu	Orangé
605 – 750	Bleu vert	Rouge

I.3. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepay, 2004) :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier).

I.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998).

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Le tableau I.2 regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau I.2: Classification des colorants

Classification chimique	classification tinctoriale
les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthène	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

I.4.1. Classification chimique

I.4.1.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matière colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (figure I.1.) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (- N=N-). Le groupe azo peut être «répété » plusieurs fois dans la molécule pour obtenir des diazoïques, triazoïques, etc. [13].

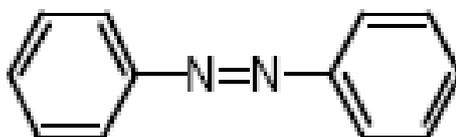


Figure. I.1. Azobenzène

I.4.1.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène .La figure I.2 montre que le

chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [13].

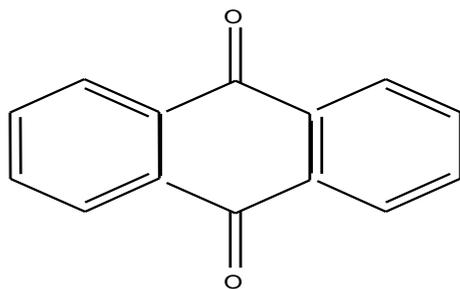


Figure I.2. Squelette anthraquinonique.

I.4.1.3. Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Égyptiens il y a quelques milliers d'années. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes (Figure. I.3.) ;

De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage [13].

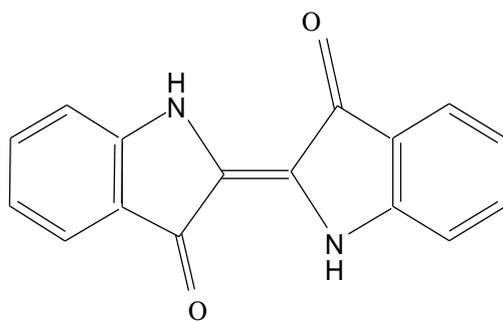


Figure I.3. Squelette indigoïde.

I.4.1.4. Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane (Figure. I.4.) et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverts à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils

permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Les triphénylméthane sont utilisés intensivement dans les industries papetière et textile pour teindre le nylon, la soie et le coton.

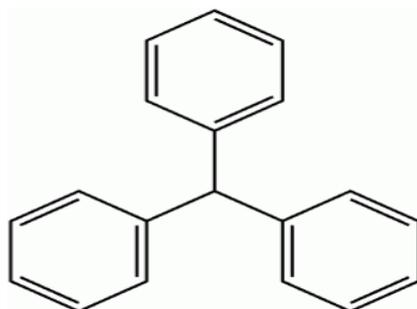


Figure. I.4. Structure du triphénylméthane

I.4.1.5. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (Figure. I.5). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [13].

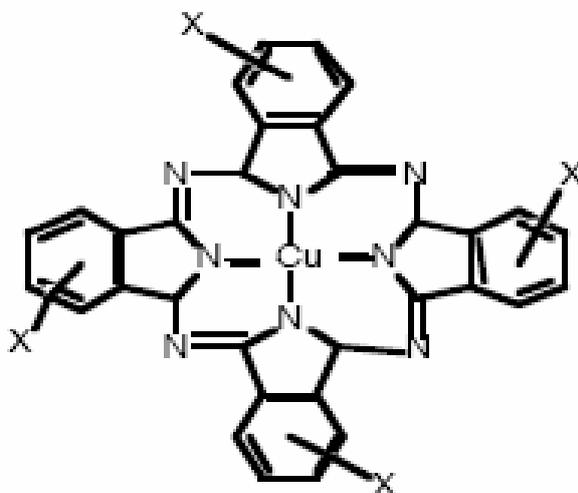


Figure. I.5. Structure de base des phtalocyanines

I.4.1.6. Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne (Figure. I.6). Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho [13,21].

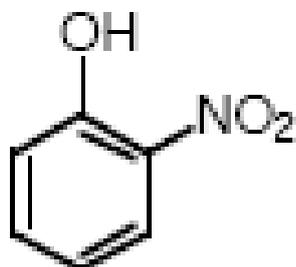


Figure.I.6. Structure de base des colorants nitrés et nitrosés

I.4.1.7. Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine (Figure I.7). Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [21].

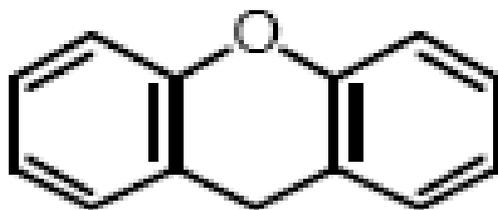


Figure I.7. Xanthène

I.4.2. 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.

I.4.2.1. Les colorants à mordants

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité et de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre, ils sont utilisés généralement pour la teinture de la laine. Un exemple de ce type de colorant est représenté en figure I.8 [21].

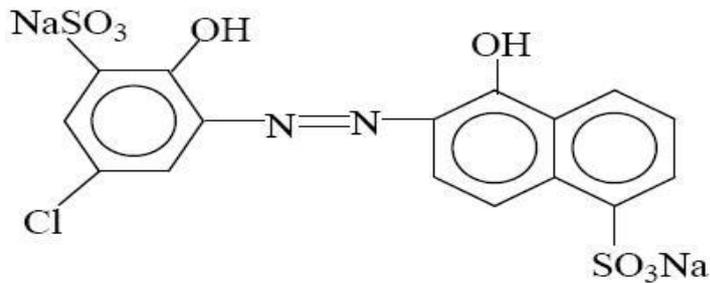


Figure.1.8. colorant C.I.mordant bleue 9

I.4.2.2. Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiques, polyamide) en bain acide.ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est généralement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La figure I.9. illustre un exemple de ce colorant [22,23].

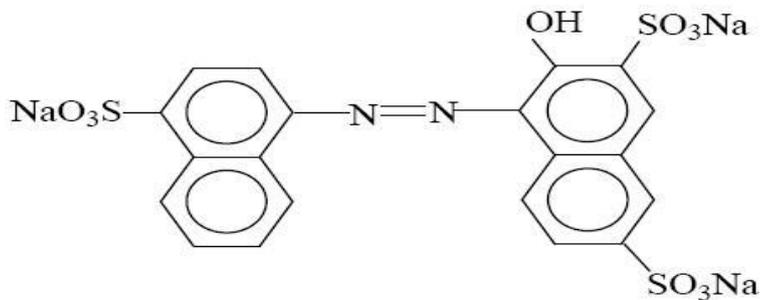


Figure. I.9. Colorant C.I. Acid red 27

I.4.2.3. Colorants directs (ou substantifs)

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs également appelés substantifs, ont des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La figure. I.10. illustre un exemple de ce colorant.

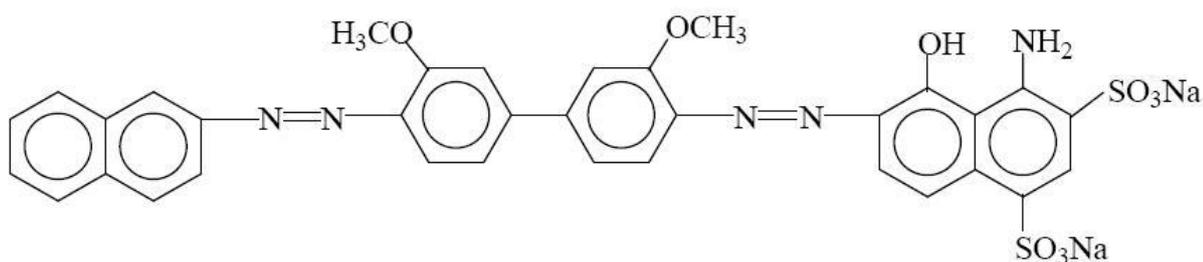


Figure. I.10. colorant CI direct Bleue 1

I.4.2.5. Colorants cationiques (ou basiques)

Alors que les colorants acides, directs, et à mordant comprennent des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils ont des groupes amino libres ou substitués. En tant que chlorhydrate, ils sont solubles dans l'eau.

L'apparition des fibres acryliques a donné un regain, intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la figure .I.11.) [21,22].

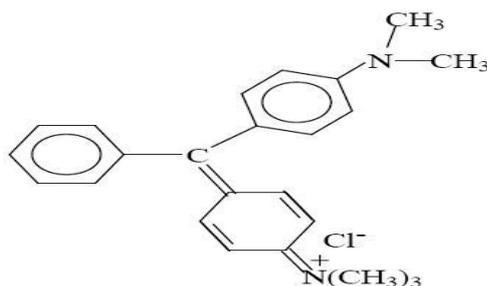


Figure .I.11. Colorant CI Basic green 4

I.4.2.6. Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces

sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre (Un modèle de s

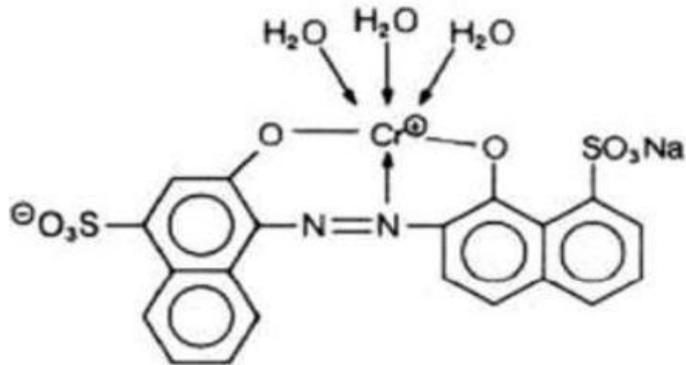


Figure. I.12. Bleu Acide. 158

I.4.2.7. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction [22, 24, 25] :

Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :



Soit avec les groupes amino de la laine ou de polyamide.



I.4.2.8. Colorants au soufre

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ces colorants sont insolubles dans l'eau.

Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste piégée sur la fibre (Un modèle de structure est représenté dans la figure .I.13.) [21].

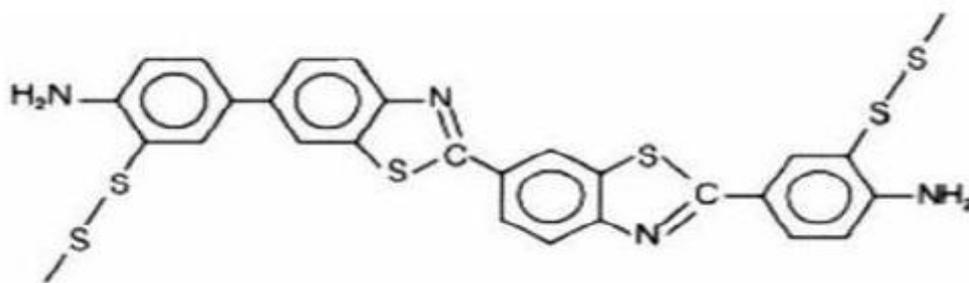


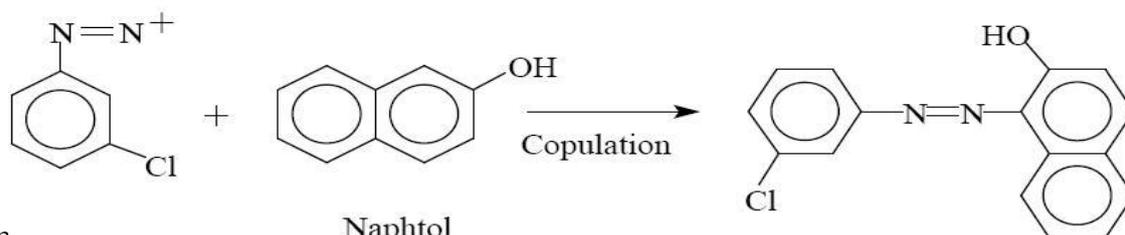
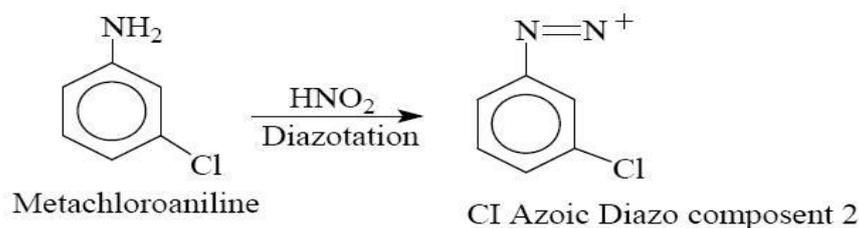
Figure .I.13. Jaune de Soufre.4.

I.4.2.9. Colorants de cuve et leurs leuco esters

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorant ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de solubiliser par réduction en leuco dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale [21].

I.4.2.10. Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les métaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptible de former in situ un colorant azoïque insoluble emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. On prépare une fibre avec une combinaison de diazonium, il se forme un colorant azoïque sur la fibre. L'ensemble est schématisé par les réactions suivantes :



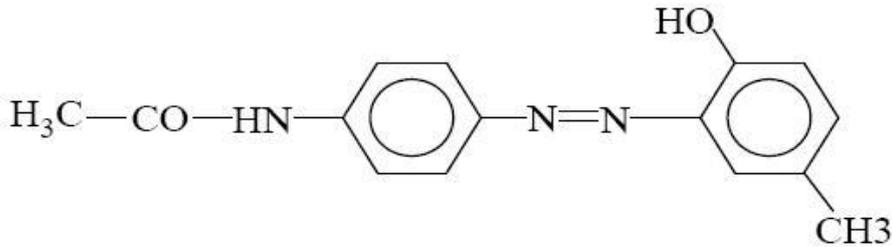


Figure.1.14. Colorant CI Disperse Yellow 3

I.4.2.12. Colorants dispersés ou plastosolubles

Tous les colorants cités précédemment surtout la teinture des fibres naturelles l'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctoriale et a rendue nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorant . Ces nouveaux colorants sont insolubles dans l'eau, ils forment une suspension finement dispersée, d'où le nom de « dispersés ». Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinone et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide d'où leur dénomination de «plastosolubles » [22].

I.4.2.13. Colorants d'oxydation

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec une certaine base aromatique, suivie d'oxydation. Le noir d'aniline ($C_6H_5-NH_2$) est le plus important.

I.4.3. Les pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques.

(Un exemple de pigment synthétique est montré dans la figure I.15) [22].

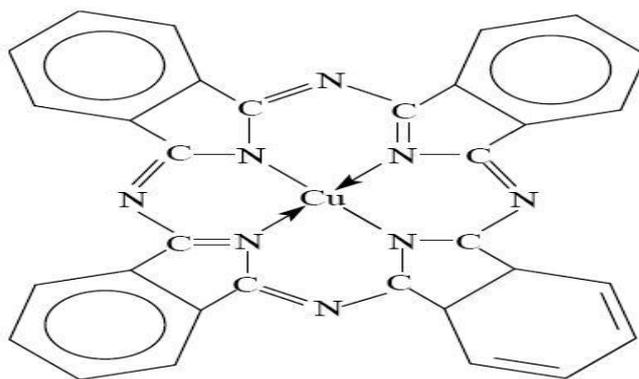


Figure. I.15. pigment synthétique

I.5. Les colorants et l'environnement

I.5.1. Pollution engendrée par les colorants

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [13].

I.6. Toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants toxiques, raison pour la quelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industrielles. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements pathogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [14].

Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [15]. Les publications de N et M.MOLL, démontrent le danger de l'utilisation de ces colorants, mis en lumière par ces travaux, les exemples suivants sont édifiants [16]. Le E150 : (Caramel) : C'est un colorant culinaire traditionnel obtenu par chauffage du saccharose on régularise le brunissement du saccharose en ajoutant, a fin d'augmenter le Rendement, de petites quantité d'ammoniaque (caramel ammoniacal), de carbonate alcalin ou des traces d'acide minérale au

cours de chauffage, il y a formation du pyrazine et surtout de méthyl-4-imidazole à raison de 50 à 70 mg/kg de colorant. Ce composé est responsable de convulsion chez diverses espèces animales [17]. Le E161 : Xanthophylles. En Avril 1988, une recommandation a été faite aux états membres de l'UE, de limiter l'emploi de la canthaxanthine, avec proposition de l'interdire dans les fruits et légumes, y compris dans les soupes en sachet, produit boulanger et boissons [18]. Le E123 : (Amarante) : C'est un colorant Rouge Bordeaux. L'amarante est connue du public en raison des autorisations conflictuelles dont il a été l'objet. Dans les années 70, les russes avaient montré un effet cancérigène et une auto-toxicité chez la souris. Ces résultats avaient entraîné sa suspension en URSS et aux USA. Ce colorant était utilisé à l'époque dans la confection de la grenadine, et sert jusqu'à aujourd'hui à teindre la laine [19]. Miller c'est intéressé, particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe $-N=N-$. La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine, caractérisée par empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [20].

I.7. Traitement des eaux contaminées

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.

La deuxième étape se divise en trois types Physique, Chimique et Biologique (Edelahi, 2004 ; Swamy, 1998 ; Bizani *et al.*, 2006 ; Zawlotzki guivarch, 2004)

➤ Physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

➤ Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

➤ **Biologique**

- Traitements aérobie et anaérobie.

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre; il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète.

CHAPITRE II

CHAPITRE II : Le charbon actif

II.1. Introduction

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [26].

II.2. Charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [27]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [28].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles (COV) [28]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. . La figure II.1 représente la structure du charbon actif :

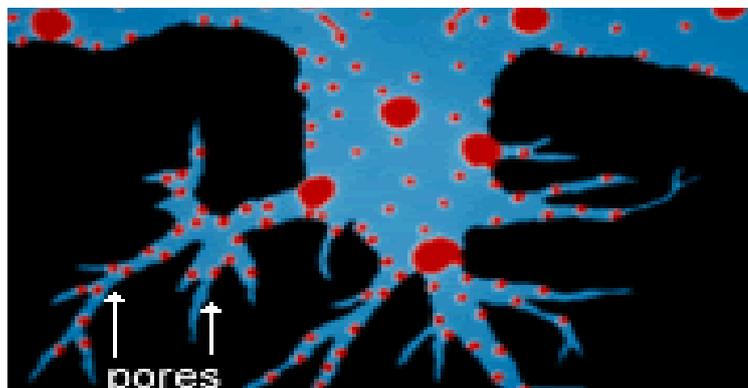


Figure .II.1 : Structure du charbon actif

II.3. Différentes formes de charbon actif

Le charbon actif est disponible généralement sous deux formes : poudre et granulé. Le charbon actif en poudre coûte 2 à 3 fois moins chère que la forme granuleuse.

II.3.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.



Figure .II.2 : Charbon actif en poudre

II.3.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'une inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

II.3.1.2. Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

CHAPITRE II : Le charbon actif

II.3.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L.

II.3.2. Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [27]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm).

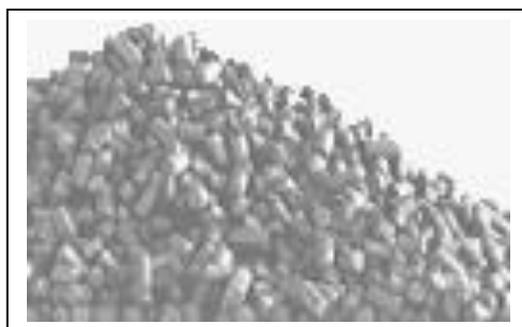


Figure .II.3 : Charbon actif granulé

La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications. Le tableau suivant donne quelques mailles et leurs désignations équivalentes (N° ASTM).

Tableau .II.1 : Désignation de maille selon ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).

Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM	Ouverture (mm)	N° ASTM
4.75	4	0.600	30	0.075	200
4.00	5	0.180	80	0.038	400
2.36	8	2.00	10	1.7	12
0.850	20	0.150	100	0.025	500
0.710	25	0.09	170	0.020	635

CHAPITRE II : Le charbon actif

II.3.2.1. Utilisation du charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique. L'élimination de la matière organique sous forme de carbone dissous. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.

II.3.2.2. Avantages du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

II.3.2.3. Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.

CHAPITRE II : Le charbon actif

- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la polarité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau .II.2 :

Tableau .II.2: Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants [29].

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m ² /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

II.4. Utilisations spécifiques

Les charbons actifs sont utilisés dans la purification des gaz (atmosphère confinées) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO₂ dans le contexte de production de l'hydrogène pur, et précisément par procédé PSA [31]. Il présente une bonne adsorptivité du CO₂, une adsorptivité relativement faible du CO, de N₂ et O₂, et très faible pour H₂ [31]. En principe le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [32].

L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation) ; des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %), ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [33].

CHAPITRE II : Le charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, stockage de gaz, catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité de certaines médications prescrites par ailleurs. Il est donc, toujours préférable, de prendre celles-ci avec un intervalle d'environ deux heures avant ou après la prise de charbon actif et en cas de doute, d'interroger son médecin traitant. L'adsorption la substance ingérée diminuant ainsi son absorption gastro-intestinale. Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif végétal, habituellement utilisé en forme poudre (en boîte ou en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides [34], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [35]. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO_2 , NO , Cl_2 etc.) et utilisé dans l'industrie minière, pour la récupération de l'or des solutions appauvries [36].

Les charbons actifs sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air. Les composés organiques volatils (COV) peuvent créer des problèmes environnementaux inacceptables s'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Dans le domaine de métaux lourds, les charbons actifs sont de plus en plus utilisés. Les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels.

II.5. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou les sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur de carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [37]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour de procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [38].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, la lignite, la houille, la cellulose [39], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [40], et les résines phénol formaldéhyde [41], les pneus automobiles usagés [42,43], les boues [44], et le marc de café [45]. Le charbon actif à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [46, 47, 48]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [49, 50,51], les noyaux d'olives ; les noyaux

CHAPITRE II : Le charbon actif

de pêches [51], et le coque de pécan [52, 53]. Les sous produits agricoles de grains, haricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [53], cosses de riz et cosses de graines de soja [51], les noyaux d'abricots [54,55], sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits.

II.6. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

II.6.1. La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysats sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [58]. La température finale détermine la perte de masse [59] et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [59, 60].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

II.6.2. Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [62].

CHAPITRE II : Le charbon actif

II.6.2.1. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisat par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

II.6.2.2 Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [63].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [63].

II.7. Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [64], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm
- Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm
- Macropores : largeur supérieure à 50 nm

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [1]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micro et les mésopores.

CHAPITRE III

CHAPITRE III : Caractérisation du charbon actif

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (avec broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'a par contre pas affecté la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même [67]. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

III.1. La surface spécifique d'un charbon actif

La surface spécifique d'un charbon actif est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en (m^2/g). Son estimation est fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption du charbon actif correspondant à un adsorbat donné, la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [68].

Il faut distinguer entre la surface externe et la surface interne d'un charbon actif (Figure III.1). La première est la surface microporeuse S_{mi} représentée par les parois des micropores. Elle peut atteindre plusieurs mètres carrés par gramme et est reliée au volume W_0 et à la largeur L par la relation suivante.

$$S_{mi} (m^2 / g) = \frac{2 \cdot 10^2 * W_0 (cm^3 \cdot g^{-1})}{L (nm)} \quad (1)$$

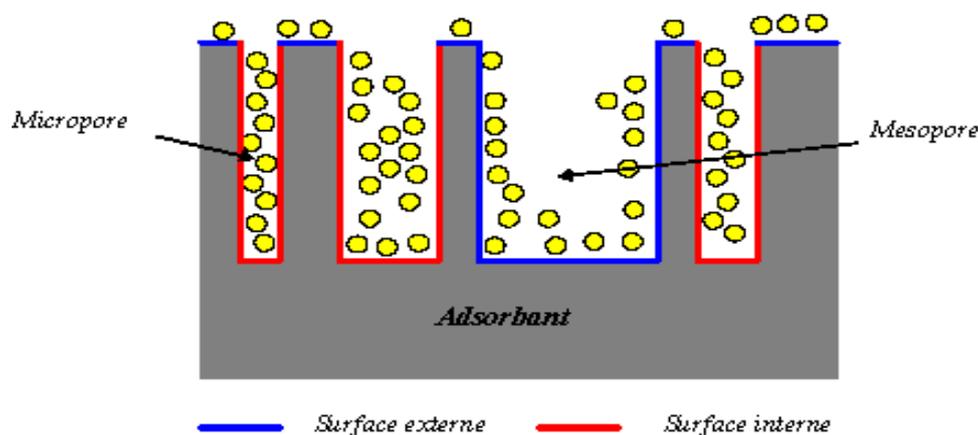


Figure III.1. Représentation schématique des surfaces interne et externe d'un charbon actif.

La deuxième est la surface non microporeuse ou la surface externe ce qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface des feuillets aromatiques. Pour les charbons actifs, cette surface varie entre 10 et 200 m²/g environ. Il existe plusieurs méthodes pour évaluer cette surface.

III.1.1. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de B.E.T. repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbant se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_1 constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme B.E.T. est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V * (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{(C-1) * P}{V_m * C * P_0} \quad (2)$$

Où :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C * P}{(P_0 - P) * \left[1 + (C-1) \frac{1}{P} \right]} \quad (3)$$

Où : V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide. C est une constante donnée par l'expression suivante :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (4)$$

Où :

H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/(V(P_0-P))$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $(C-1)/C.V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C.V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0,05 et 0,35.

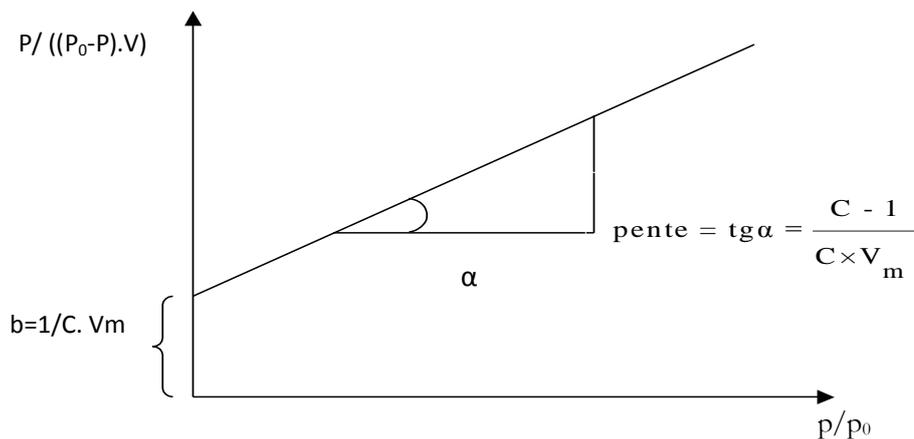


Figure .III.2. Représentation graphique de l'isotherme de (B.E.T.) linéarisée.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (5)$$

Où : a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m * V_m}{R * T_m} * 6,023 * 10^{23} * \sigma_0 \quad (6)$$

Où :

P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule et peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1,09 * \left[\frac{M}{6,023 * 10^{23} * \rho} \right]^{2/3} \quad (7)$$

Où :

M : est la masse moléculaire du gaz adsorbé ;

ρ : La masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience.

Par exemple pour l'azote à $-195,8$ °C, $\rho = 0,8$ g/cm³.

III.2. Structure chimique à la surface du charbon actif

Sur la surface des charbons activés, on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon activé est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface. La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques en solution aqueuse, par des charbons activés. Le caractère acide et/ou basique de la surface d'un charbon activé est étudié par une variété de techniques.

III.2.1. Microstructures du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (Figure III.3). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés 'pores' qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs.

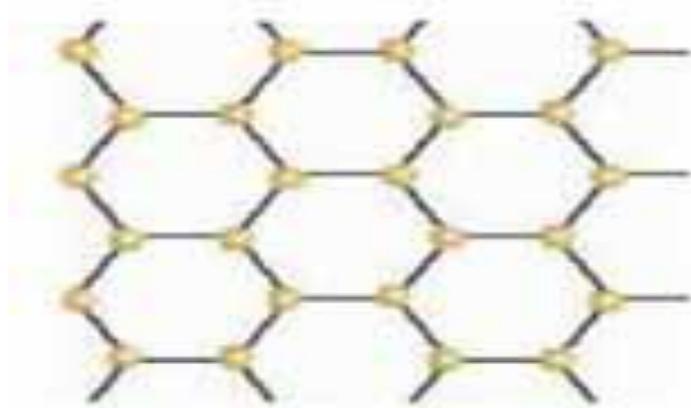


Figure III.3. Une feuille de graphène.

III.2.2. Les fonctions de surfaces

Les couches de graphène constituent la structure de base du charbon actif. L'activité du charbon actif est due à la présence d'autres groupements cycliques ou fonctions de surface générées au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent oxydant. Ces fonctions sont principalement des groupements oxygénés, mais l'activation peut aussi former des groupements azotés, soufrés ou halogénés. Elles se situent en général en périphérie des molécules de graphène. Dans l'eau, un charbon actif va alors développer en surface une charge qui va dépendre de ces fonctions de surface, mais aussi des molécules présentes dans la solution. Comme la montre la Figure .III.4, le rôle joué par l'hétérogénéité et la diversité de la chimie de surface des charbons actifs devient encore plus complexe lorsque est pris en compte le pH de la solution aqueuse de polluant [69].

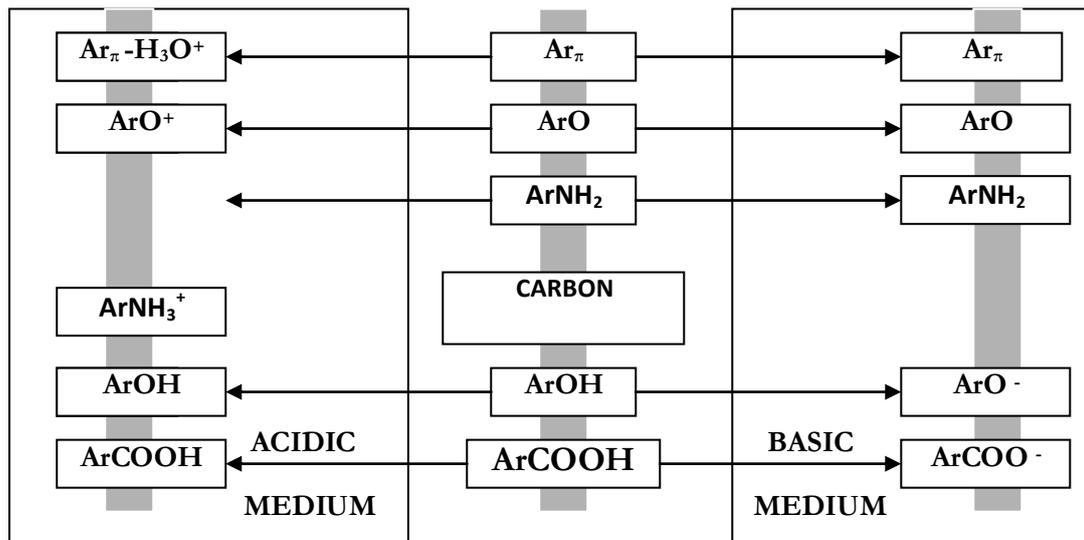


Figure III.4. Représentation des groupements fonctionnels présents en surface du charbon actif [70].

III.2.2.1. Caractère acide d'un charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques ($Ar-COOH$), phénoliques ($Ar-OH$), carbonyles ($Ar-C=O$). Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles [71]. Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface, diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [72].

III.2.2.2. Caractère basique d'un charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide pour des raisons encore incertaines. Certains auteurs associent ce phénomène à la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, d'autres à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons [73]. D'après d'autres auteurs, il semblerait que le caractère basique de certains charbons serait dû à la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{-2}). Les peroxydes en surface constituent ainsi des sites actifs basiques [74].

III.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg de I_2) adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est 0,02 normale (ASTM D4607, IAS 2752). Il est aussi une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angstrom. Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une

surface $4,4 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 \AA . Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille (micropores).

III.4. Indice du bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [75]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et méso poreux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [76]. Il existe une relation permettant la détermination de la surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs :

$$A_{sp} = \frac{1}{319,87} * \frac{1}{200} * (0,5.N) * A_v * A_{MB} * \frac{1}{10} \quad (8)$$

Où :

N est l'indice du bleu de méthylène, A_v et le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23}), et A_{MB} la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène (130 \AA^2). L'accessibilité du bleu de méthylène qui indique la méso porosité de charbon actif, généralement pour les substances de taille $\leq 130 \text{ \AA}^2$. Des valeurs de l'indice du bleu de méthylène variant entre 190 et 260 mg/g épuisées de la littérature.

III.5. Indice du phénol

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

III.6. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [77]. Les groupements fonctionnels oxygénés présentent à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [78]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37) ; carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25) ; hydroxyde de sodium, NaOH (pKa = 15,74) ; et éthyloxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58) [79]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupements carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupements phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthyloxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa > 20,58 acide extrêmement faible).

III.7. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » en plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

III.7.1. Définition

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique. De longueur d'onde comprise entre 1 et 50 μm . Cette bande spectrale est divisée en proche infra rouge de 1 à 2,5 μm et en moyen infrarouge de (2,5 – 50 μm). Le domaine du proche infrarouge a une grande importance dans l'analyse quantitative.

La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 50 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure. Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, on peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison.

III.7.2. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques.

L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [61].

Le tableau suivant montre les groupements fonctionnels majeurs avec leurs longueurs d'onde.

Tableau III.1. Les principaux groupements fonctionnels et leurs longueurs d'onde.

Fonction chimique	Type de groupement fonctionnel	Longueurs d'onde (cm ⁻¹)
C-H	Alcanes	2960-2850 élongations
C-H	Alcènes	3080-3020 élongations
		1000-675 déformations
C-H	Cycles aromatiques	3100-3000 élongations
	Cycles de phényl	870-675 déformations
C-H	Alcynes	3333-3267 élongations
		700-610 déformations
C=C	Alcènes	1680-1640 élongations
C≡C	Alcynes	2260-2100 élongations
C=C	Cycles aromatiques	1600-1500 élongations
C-O	Alcools, Ethers, Acides Carboxyliques, Esters	1260-100 élongations
C=O	Aldéhydes, Cétones, Acide Carboxyliques, Esters	1760-1670 élongations
O-H	Acides Carboxyliques	3000-2500 élongations

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV : L'adsorption

IV.1. Définition de l'adsorption

Généralement, l'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant, et sa traduit dans la figure IV.1.

En d'autre terme l'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui s'explique en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. A partir du type des phases adjacentes, on peut spécifier cinq types d'interface : gaz-solide ; gaz-liquide ; liquide-liquide ; liquide-solide ; solide-solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [80]. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

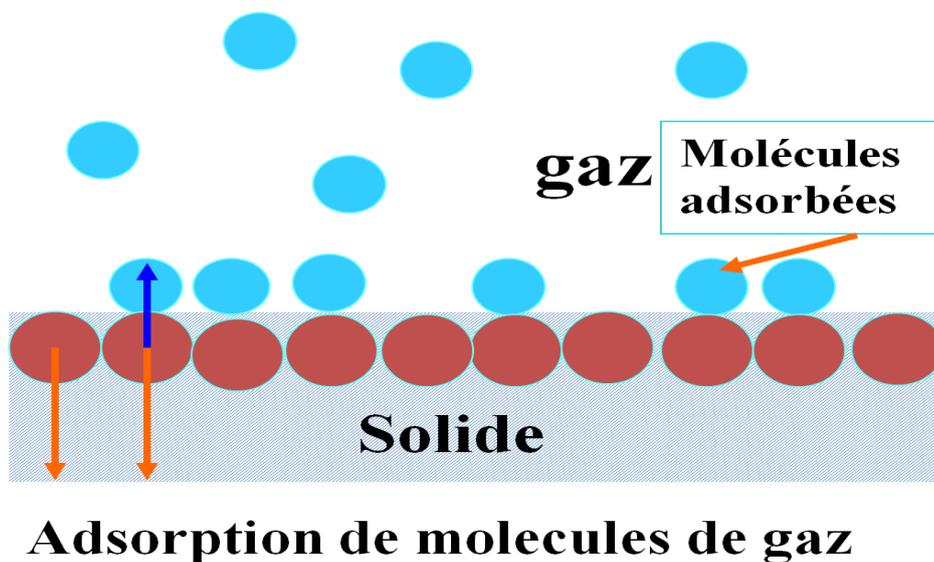


Figure IV.1 Principe du phénomène de l'adsorption.

IV.2. Différents types d'adsorption

L'adsorption est dite physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbat à la surface de l'adsorbant.

IV.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

L'adsorption physique peut être illustrée par l'adsorption d'hydrocarbures sur le charbon actif ou le gel de silice. Ainsi, ce type caractérisé par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il y a une aisément désorption si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

IV.2.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile.

D'autre part l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température: elle nécessite pour la désorption des gaz à une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Ce type peut être illustré par l'adsorption de l'azote par le fer. Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

Remarques

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, donc ses liaisons qui retiennent les molécules de liquide à la surface du solide.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. D'une manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermique.

Le tableau suivant résume la différence entre la chimisorption et la physisorption.

Tableau IV1. La différence entre la chimisorption et la physisorption.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
adsorbant	tous les solides	quelques solides
adsorbat	tous les gaz au dessous de la température critique	quelques gaz réactifs chimiquement
domaine de température	basse température	en général, haute température
chaleur d'adsorption	basse ($\Delta H_{ads} = \Delta H_{con}$)	élevée ($\Delta H_{ads} = \Delta H_{reaction}$)
vitesse	rapide	moyenne
énergie d'activation	énergie faible	énergie élevée
recouvrement	multicouche possible	une monocouche
réversibilité	très réversible	souvent irréversible
importance	détermination de la surface spécifique et de la taille des pores	elle sert à la détermination et l'explication de la cinétique d'adsorption

IV.3. Facteurs influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû à nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficiles à interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Des connaissances, on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de divers facteurs sur l'évolution de l'adsorption :

IV.3.1. La température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. Ce paramètre affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Selon la nature du comportement d'interaction adsorbant-adsorbat devant le changement de la température, ce dernier tend à diminuer ou augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température fait la diminution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant.

IV.3.2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration.

Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [84-85].

IV.3.3. Nature de l'adsorbat

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus son adsorption est grande sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

IV.3.4. La concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich qui peut alors s'écrire pour les solutions :

$$\frac{x}{m} = k_f * C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

Où:

x : nombre de grammes de substance adsorbée,

m : nombre de grammes de substance adsorbante,

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution,

K_f et n : constantes, n prend une valeur supérieure à 1, en général y comprise entre 2 et 10.

On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

IV.3.5. Nature du solvant

Puisque, la fonction principale de l'adsorbant est de créer une interface liquide-solide importante, l'influence de la nature du solvant sur l'adsorption devient très marquée. L'adsorption par les solides sera plus importante en milieu aqueux qu'en solution organique.

IV.3.6. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. Un exemple sur l'adsorption des gaz est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage à travers une cartouche de masque à gaz et ne dure qu'une fraction de seconde.

La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

IV.4. Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution

Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution K_d est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution par volume de solution.

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [91 ,92]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (10)$$

Avec

K_d : coefficient de distribution (L/g)

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

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

V : volume de l'adsorbant (mL)

m : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (11)$$

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

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

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

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

IV.5. Isotherme d'adsorption

IV.5.1. Définition

Pour caractériser l'adsorption, nous utilisons des lois d'écrivant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration des corps en phase fluide et de la température de l'adsorbant. On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante.

De toute façon, L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes misent en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non...

IV.5.2. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par kg d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol. m^{-3}) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = (C_o - C_e) \frac{V}{m_{\text{adsorbant}}} \text{ (mole.kg}^{-1}\text{)} \quad (13)$$

Où :

C_o : la concentration initiale de la solution (mol.m^{-3}),

$m_{\text{adsorbant}}$: la masse initiale d'adsorbant (kg),

V : le volume de solution (m^3).

IV.5.3. Types d'isotherme d'adsorption

Brunauer a classé les différentes isothermes en six types, en fonction de leur allure (figure IV.2.) :

- Les isothermes de type **(I)** sont typiques d'une adsorption monocouche. Ils sont généralement obtenus dans des adsorbants microporeux, dans lesquels le dépôt d'une monocouche d'adsorbat suffit à saturer les micropores.
- Les isothermes de type **(II)** sont représentatives de l'adsorption multicouche dans des adsorbants présentant une structure poreuse dispersée. La condensation capillaire dans les pores survient avant le phénomène de saturation.
- Les isothermes de type **(III)** correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type **(II)**, à ceci près que les interactions adsorbat/adsorbant sont moins fortes, et que les interactions entre adsorbats sont plus fortes.

- Les isothermes de type (IV) suggèrent la formation de deux couches, soit sur une surface plane, soit sur les parois de pores de diamètre élevé par rapport au diamètre moléculaire.
- Les isothermes de type (V) correspondent au même type de systèmes que les isothermes de type (I), à la différence près que les phénomènes d'attraction entre adsorbats sont alors plus importants.
- Les isothermes de type (VI) présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Il existe de nombreuses relations décrivant les isothermes d'adsorption provenant de modèles thermodynamiques ou cinétiques [84], mais il est courant d'utiliser les relations découlant des modèles les plus simples et d'étendre leur utilisation à des cas plus complexes. Les modèles décrits par la suite sont donc les plus simples et les plus couramment employés dans la littérature concernant la modélisation des procédés d'adsorption. On distinguera les systèmes mono constituants (constitués d'un seul adsorbat) des systèmes multi constituants (constitués de plusieurs adsorbats). Dans ce dernier cas, les interactions entre les molécules adsorbées de nature différente influent sur les équilibres d'adsorption.

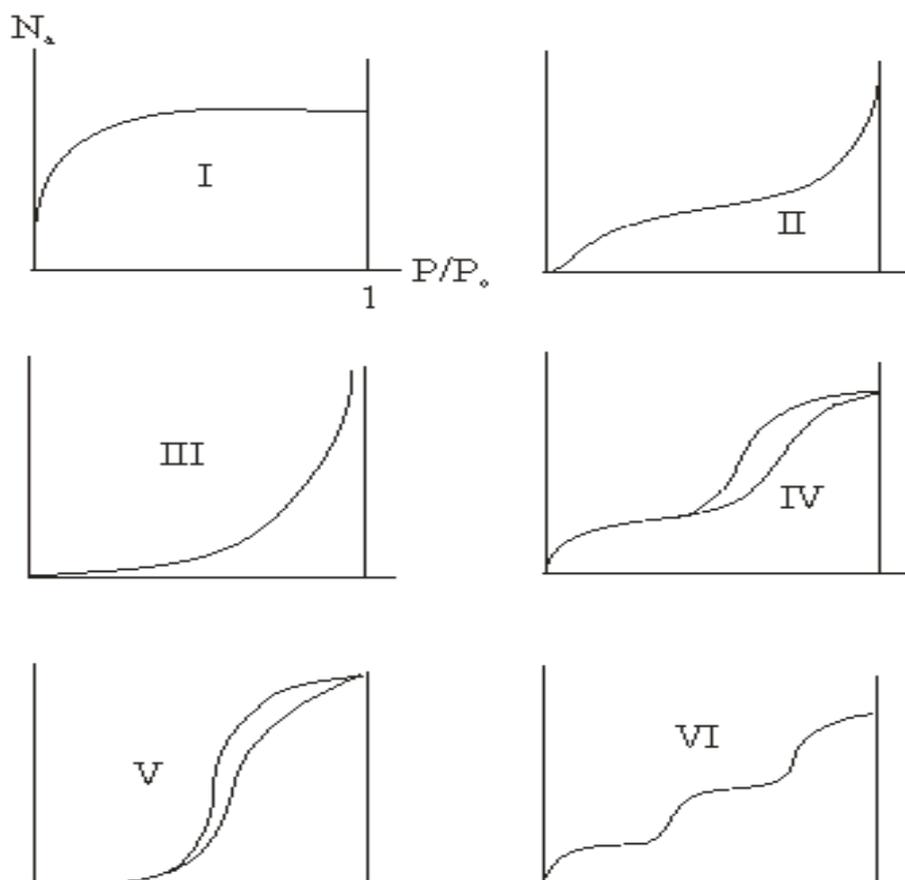


Figure IV.2. Classification des isothermes selon Brunauer.

IV.5.4. Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue et très employées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant/adsorbat.

IV.5.4.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type (I) en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents,
- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule,
- l'adsorption se fait en monocouche.

Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (14)$$

Où :

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

x/m : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),

K_L : constante correspondant à l'énergie d'adsorption,

b : capacité maximale d'adsorption.

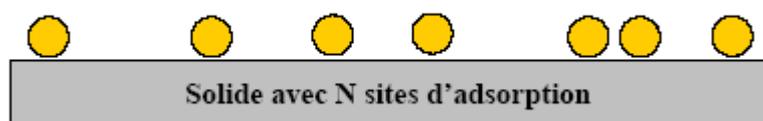


Figure IV.3. Modèle d'adsorption en monocouche [93].

La représentation graphique de $C_{eq} / (x/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L \cdot b$, et de coefficient angulaire $1/b$.

L'équation de droite :

$$\begin{cases} C_{eq} / (x/m) = (1/b) \cdot C_{eq} + 1/(K_L \cdot b) \\ Y = a \cdot X + b \end{cases}$$

IV.5.4.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (9).

La constante K_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [83]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\ln(x/m)$ en fonction de $\ln(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(K_f)$.

L'équation de droit :

$$\begin{cases} \ln(x/m) = (1/n) \cdot \ln(C_{eq}) + \ln(K_f) \\ Y = a \cdot X + b \end{cases}$$

IV.5.4.3. Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a trois paramètres à la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L C_{eq}^{1/n}} \quad (15)$$

Connu aussi par l'équation de Sips [94]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [95].

IV.6. Cinétique d'adsorption [29]

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour examiner le mécanisme d'adsorption telle que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [86].

IV.6.1. Le modèle pseudo premier ordre [87]

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (16)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - k_1 * t \quad (17)$$

Où:

k_1 : Constante de vitesse du pseudo premier ordre (h^{-1}),

t : Temps de contact (h),

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (équilibre expérimental)

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse d'adsorbant à l'instant t.

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

L'équation de droite :

$$\begin{cases} \text{Ln} (q_e - q_t) = - k_1 \cdot t + \text{Ln} q_e \\ Y = a \cdot X + b \end{cases}$$

IV.6.2. Le modèle pseudo second ordre [88-89]

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (18)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} * t \quad (19)$$

Où:

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre,

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),

q_t : Quantité de substance adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t,

h : qui correspond à $k_2 q_{e2}^2$; est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.h).

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_{e2} . k_2 et q_{e2} sont déduits de la droite

$$\frac{t}{q_t} = f(t).$$

L'équation de droite :

$$\begin{cases} t/q_t = (1/q_{e2}) \cdot t + 1/k_2 q_{e2}^2 \\ Y = a \cdot X + b. \end{cases}$$

IV.6.3. Diffusion intra particule [90]

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

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (20)$$

Où :

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

C : c'est l'ordonnée à l'origine.

IV.7. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption

La constante de Langmuir peut être exprimée d'après Do [12] par l'expression suivante :

$$K = K_{\infty} \exp \left(\frac{Q}{RT} \right) \quad (21)$$

Où :

Q : représente la chaleur d'adsorption,

k_{∞} : la constante de Langmuir à la température absolue.

La chaleur d'adsorption Q peut être déterminée à partir de la pente de la courbe $\ln K$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$. C'est une indication du degré d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si le système étudié suit bien l'isotherme de Langmuir, l'étude de l'adsorption à différentes températures permet d'accéder à Q en multipliant la pente obtenue par R.

CHAPITRE V

CHAPITRE V : Expérimentation

L'objectif de notre travail est d'éliminer certains micropolluants par adsorption sur support obtenu à partir d'un déchet agroalimentaire en l'occurrence le déchet de levure de bière appelé la drêche. Le critère principal du choix de ce déchet repose surtout sur des considérations purement économiques et sa composition cellulosique. Car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant pour des tâches bien spécifiques, soit à l'état brut ou après certaines modifications ne nécessitant pas de grands investissements en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité.

Comme polluant, nous nous sommes intéressés au Rouge Congo car c'est un colorant de synthèse diazoïque largement utilisé dans les industries Algériennes de textile. Il est souvent rejeté dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

V.1.Présentation de sous-produit de brasserie (les drêches)

Les drêches constituent le principal co-produit de brasserie. Elles correspondent aux enveloppes du grain d'orge obtenues par un procédé humide.

Tableau V.1. Composition chimique de co-produit de l'orge (en % du produit sec)

	Drêches
Matière sèche (MS)	20 à 22
Matières azotées totales (MAT)	27 à 29
Cellulose brute (CB)	15,5
Fibres alimentaires (NDF)	51,6
Ligno-cellulose (ADF)	21,3
Amidon (par hydrolyse acide)	9,1
Lipides (MG)	8
Cendres	3,5
Calcium	0,30
Phosphore	0,55

V.1.1. Humidité et taux de matière sèche

Les drêches de brasserie fraîches (à la sortie de la brasserie) contiennent beaucoup d'eau (80%). Compte tenu de cette forte humidité, les drêches de brasserie ne peuvent pas être conservées telle quelle très longtemps. Elles doivent être consommées dans les 7 jours qui suivent leur fabrication ou un procédé de conservation doit être mis en œuvre.

V.1.2. Le taux de matières azotées totales

Les drêches sont assez riches en MAT (27%) car elles contiennent l'assise protéique et le germe du grain d'orge. Ces protéines sont peu solubles car toutes les MAT solubles sont partie dans le moût.

V.1.3. Le taux de matières grasses

Il est assez élevé car les drêches contiennent le germe du grain d'orge.

V.1.4. Les fibres alimentaires

Les drêches sont très riches en fibres (%CB = 15,5%, NDF = 51,6%) car elles correspondent aux enveloppes du grain.

V.2. Préparation de l'adsorbant

V.2.1. Broyage et tamisage

Le déchet de levure de bière (la drêche) a été lavé avec de l'eau distillée et séché à 110°C pendant une nuit, il est broyé dans un broyeur pendant un temps suffisant pour réduire les dimensions de grains. Les particules dont le diamètre est inférieur à 0.071 mm ont été sélectionnées par tamisage.

V.2.2 Activation chimique

V.2.2.1. Par l'acide sulfurique (H_2SO_4)

Le matériau est imprégné dans un agent déshydratant qui est l'acide sulfurique à différentes concentrations massiques (10% ; 20% ; 40%) pendant deux heures sous l'agitation mécanique à la température ambiante. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, le matériau est pyrolysé à 500°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) pour éliminer les impuretés durant le processus de l'activation, suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit, puis tamisé dans un tamis de diamètre de 0.071 mm, le charbon actif est gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur. La figure V.1 décrit le processus l'activation.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

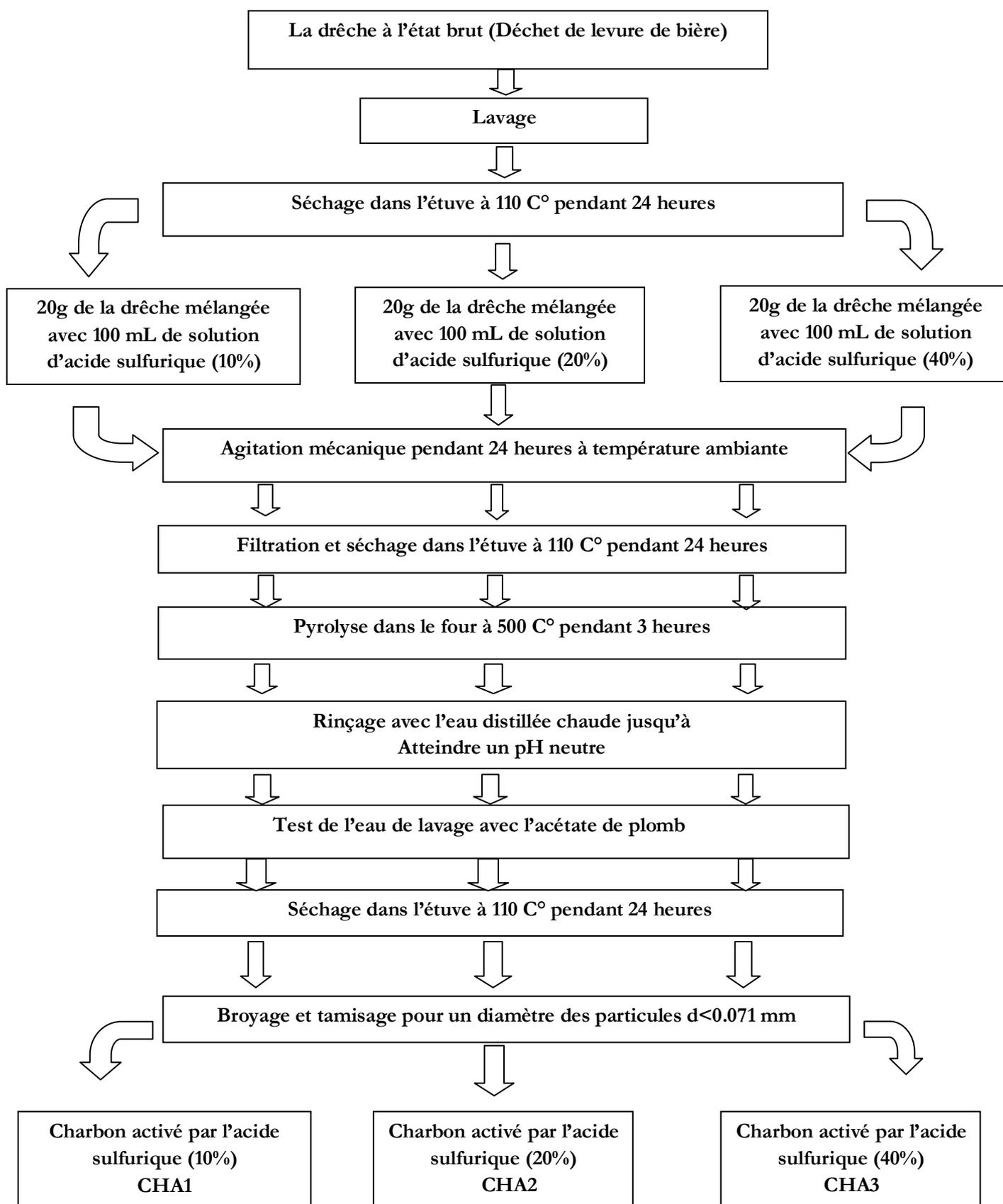


Figure V.1. Activation de la drêche par H₂SO₄ à différentes concentrations.

V.3. Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont :

- La détermination de l'indice d'iode pour la microporosité,
- L'indice du bleu de méthylène pour la mésoporosité, enfin
- La détermination des groupements fonctionnels à surface du charbon par la méthode de Boehm.

V.3.1. Indice d'iode

V.3.1.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbat à une concentration résiduelle de 0,02N [96]. (Référence : IAS 2752) a été déterminé par iodométrie.

V.3.1.2. Méthode iodométrique

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



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



V.3.1.3 Préparation des solutions

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

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée à 1 litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

V.3.1.4. Détermination de l'indice d'iode

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

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

Peser 1g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm³ de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm³ du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm³ du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm³, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm³ d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = 0,001. V' \quad (22)$$

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

$$D = \left(\frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (23)$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (24)$$

Le tableau V.2 regroupe les valeurs d'indice d'iode pour la drêche brute, les drêches activées chimiquement par l'acide sulfuriques à différentes concentrations, la figure V.2 représente ces résultats sous forme d'histogrammes.

Tableau V.2 : valeurs de l'indice diode pour les adsorbants étudiés.

Type de charbon	Indice d'iode (mg/g)
Drêche brute	148,60
Dreche activéé par l'acide sulfurique (10%)	255,49
Dreche activéé par l'acide sulfurique (20%)	378,23
Dreche activéé par l'acide sulfurique (40%)	437,85
Charbon actif de Merck	826

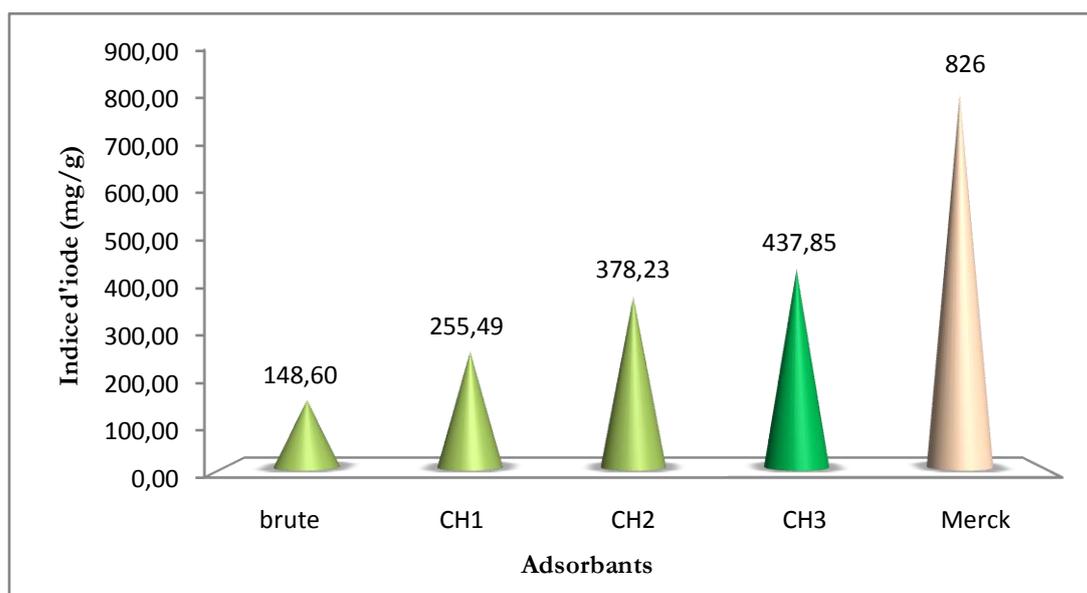


Figure V.2. Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés

L'indice d'iode est un paramètre fondamental pour caractériser la performance des charbons actifs. Il donne une bonne idée sur la surface totale disponible pour l'adsorption des composés à faible poids moléculaire.

La figure V.2 montre clairement que l'indice d'iode le plus élevé (437,85 mg/g) a été obtenu par la drêche activée par l'acide sulfurique (40%). la valeur de 826 mg/g obtenu pour le charbon actif de Merck utilisé comme référence montre que notre charbon actif obtenu à partir de la drêche activée par l'acide sulfurique (40%) ayant une microporosité moyenne.

V.3.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé.

Tableau V.3. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.

Type de charbon	Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)
Drêche brute	172
Dreche activéé par l'acide sulfurique (10%)	180
Dreche activéé par l'acide sulfurique (20%)	287,98
Dreche activéé par l'acide sulfurique (40%)	289,03
Charbon actif de Merck	297,30

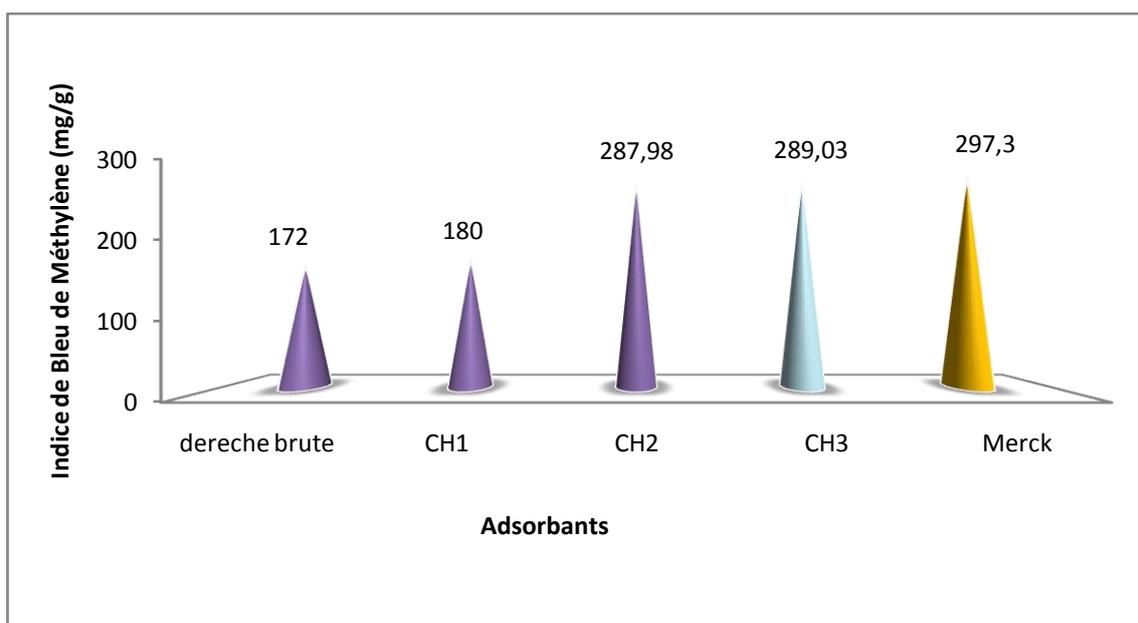


Figure V.3. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

La figure V.3 représente la variation de l'indice de Bleu de méthylène en fonction des différents adsorbants. On remarque que l'indice de Bleu de méthylène de la drêche augmente considérablement en fonction de la concentration de l'agent activant (H_2SO_4), cette augmentation peut être expliquée par la création des nouveaux mésopores à la surface de la drêche au cours de l'activation par l'acide sulfurique.

V.3.3. Mise en évidence des propriétés acides

V.3.3.1. Méthode de Boehm

Parmi les nombreuses méthodes de détermination des groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs, nous avons choisi celle de Boehm, car elle est facile à mettre en œuvre tout en nécessitant peu de produits. Elle permet de doser pratiquement tous les groupements acides oxygénés. Boehm a mis en évidence quatre groupes de fonction acides sur les charbons actifs. La distinction entre les acides de force différente se fait au moyen de bases de basicité croissante ; les bases sont $NaHCO_3$, Na_2CO_3 , $NaOH$, et $NaOC_2H_5$.

Des masses de 0,3 g de charbon actif testé sont mises successivement dans des fioles jaugées de 50 mL. Dans chaque fiole, 30 mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés et l'agitation est maintenue pendant 48 heures à la température de $(25 \pm 2) ^\circ C$. Après filtration, la quantité de base consommée par le charbon actif est déterminée par titrage d'un volume connu de filtrat (10 mL) par l'acide chlorhydrique (0,1 N). Les résultats expérimentaux sont tabulés dans l'annexe (Tableau. V.4 jusqu'à V.8).

CHPITRE V : Partie Expérimentale

Le tableau V.9 regroupe la concentration des groupements fonctionnels exprimée en (meqg/g), correspondant aux charbons actifs.

Tableau V.9. Identification des groupements fonctionnels des charbons actifs.

Type de charbon	Acides carboxyliques (méqg/g)	Phénols (méqg/g)	Lactones (méqg/g)
Drêche brute	0,06	1,55	0,24
Dreche activée par l'acide sulfurique (10%)	1,4	1,15	0,05
Dreche activée par l'acide sulfurique (20%)	1,51	1,47	0,27
Dreche activée par l'acide sulfurique (40%)	1,35	1,43	1,07
Charbon actif de Merck	0,12	1,16	1,17

D'après le tableau V.9. Nous remarquons que l'oxydation de la drêche par H_2SO_4 , à différentes concentrations, fait augmenter considérablement le nombre de groupes acides. Ceci peut être expliqué en tenant compte du fait que H_2SO_4 est un oxydant fort, il peut oxyder des atomes de carbone de surface et leur fait perdre des électrons pour être chargés positivement. En même temps, l'oxygène serait un anion qui pourrait se fixer sur les oxydes de surface [100].

La concentration des groupes carboxyliques et phénoliques augmente jusqu'à une concentration de 20% en H_2SO_4 et décroît légèrement pour des concentrations plus élevées. Par contre, à partir de cette concentration (20%), la concentration des groupes lactones augmente ; ceci peut être attribué à la condensation partielle des groupes carboxyliques et phénoliques pour former des groupes lactones [101].

Le charbon actifs de Merck révèle une plus faible présence de groupements carboxyliques mais une plus grande uniformité en matière de groupements lactoniques et phénoliques.

V.3.3.2. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

Le pH_{pcz} est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{pcz} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{pcz} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{pcz} correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{pcz} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande.

V.3.3.2.1. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl de différents pH.

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial} . Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $pH(\text{final}) = pH(\text{initial})$ est le pH_{pcz} du charbon. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau V.10 et leur représentation graphique est sur la figure V.4.

Tableau V.10. Point de charge zéro des différents adsorbants.

Adsorbants	Drêche brute	CH1	CH2	CH3	Merck
pH_{zpc}	7,5	7,7	6,4	6	6,4

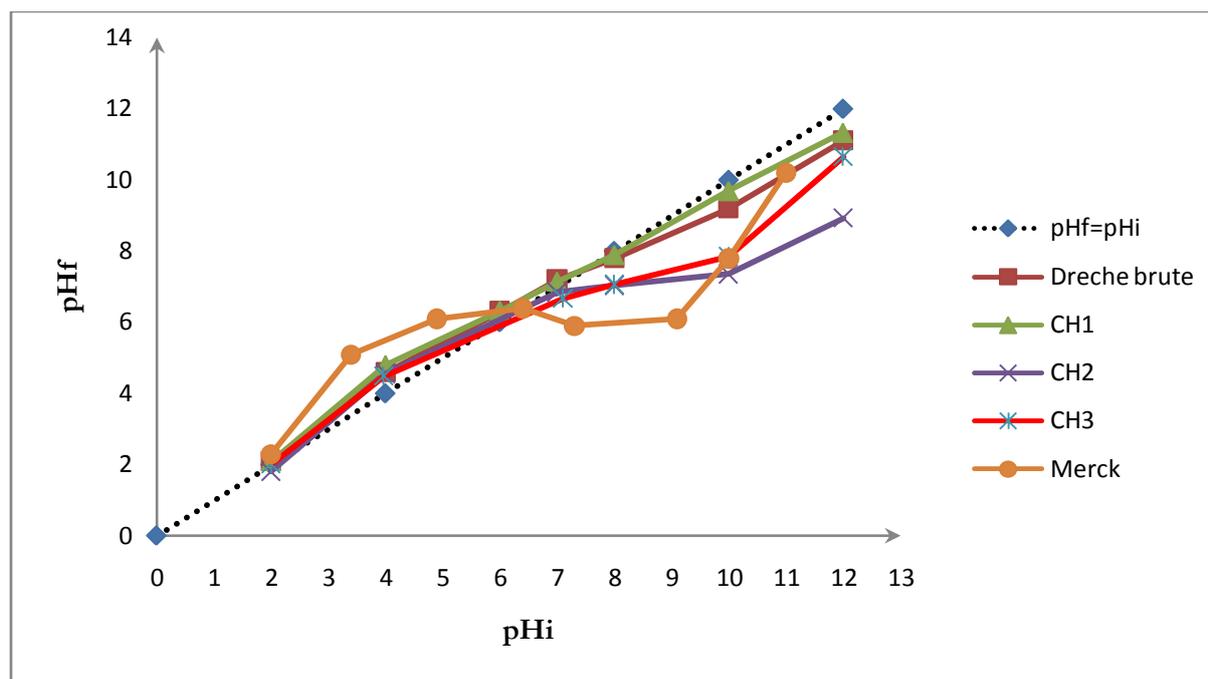


Figure V.4. Représentation du pH_{PCZ} des différents adsorbants.

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($pH > pH_{\text{pcz}}$), la surface de l'adsorbant étant chargée négativement. Le rouge Congo existe à la forme cationique (fig V.5.b) à pH acide ($pH < 5,1$). et à la forme anionique (fig V.5. a) à pH basique ($pH > 5,1$). Les valeurs

de pH_{pcz} obtenus nous indique que l'adsorption de rouge Congo de nos adsorbants est généralement favorable pour un pH varie entre 6 et 7,7 il ya attraction. Donc, une augmentation de la capacité d'adsorption et défavorable en dehors de ces valeurs, il ya répulsion et par conséquent diminution de la capacité d'adsorption.

V.4. Choix des molécules étudiées

L'étude a été faite sur un polluant organique, qui est le rouge Congo. Le choix de cette molécule résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses. Cependant la pollution de l'eau est un problème très persistant; l'intensif de disposition de substance toxique différente sans contrôle constitue un vrai danger. Eaux du gaspillage des tissus, produits de beauté, nourriture coloré, et la fabrication du papier, etc..., sont polluées par les colorants et les matières organiques.

Les industries utilisent différentes techniques comme traitement biologique, coagulation, oxydation, filtration hyperactive et adsorption pour enlever ces polluants.

V.4.1. Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant synthétique, obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. Le numéro du Color Index (C. I., c'est la référence internationale en matière de colorants) du rouge Congo est le 22 120. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques [56].

L'usage du Rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du Cotton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale.

V.4.1.1. Propriétés acido-basiques

Le rouge Congo est utilisé comme indicateur de pH. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

Couleurs du rouge Congo	forme acide bleu	zone de virage pH 3.0 à pH 5.2	forme basique rouge
-------------------------	---------------------	-----------------------------------	------------------------

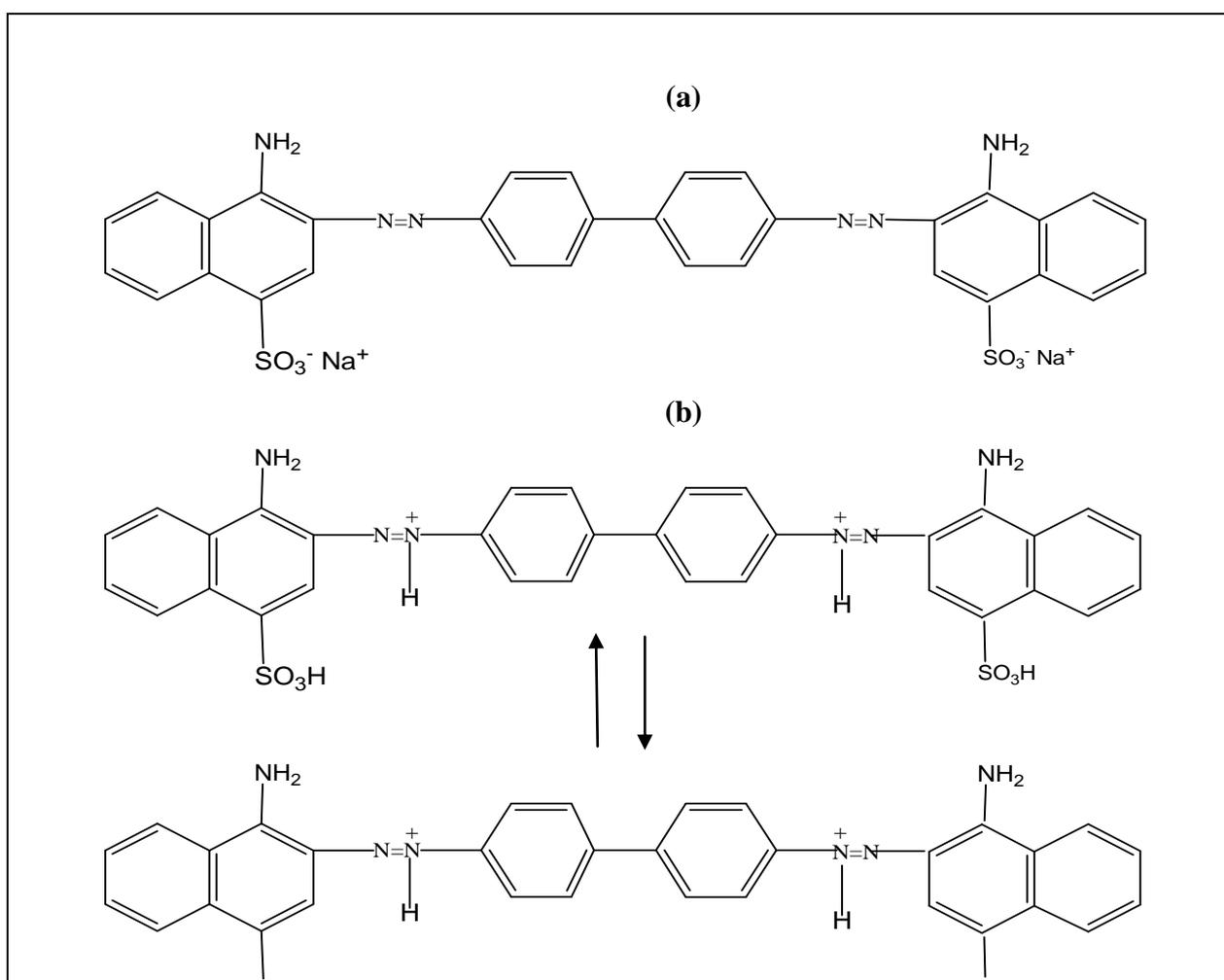


Figure V.5. Structure du Rouge Congo à : (a) pH > 5.2 et (b) pH < 5.2 [106].

Tableau V.11. Propriétés physico – chimiques du Rouge Congo [57].

Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Nom IUPAC	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Synonymes	C.I. Direct Red 28
N° CAS	573-58-0
Masse molaire	$696,663 \pm 0,04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Apparence	poudre rouge foncé
Température de fusion	supérieure 360 °C
Pression d'ébullition	760 mmHg
Solubilité	25 g·l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C ; très soluble dans l'alcool

V.4.1.2.Utilisation

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides... Contrairement à une certaine opinion, le Rouge Congo n'est pas un colorant spécifique de la cellulose ou de la chitine.

En mycologie, c'est un colorant universel convenant spécialement pour les parois [56].

V.4.1.3.Toxicité

En cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérogènes. La prise en charge immédiate du problème est prioritaire, mais doit prendre en compte le risque systémique qui conditionne le pronostic :

- Traitement évacuateur par aspiration naso-gastrique.
- Traitement spécifique avec le N-acétylcystéine qui neutralise les métabolites réactifs.

La dose létale orale LD50 du Rouge Congo, pour les rats est de 15200 mg/kg de poids corporel, est de 4000 mg/kg pour l'ensemble des lapins et pour l'être humain est de 143 mg/kg de poids corporel [65].

V.5. Dosage par spectrophotométrie

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon : elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

V.5.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

V.5.1.1. Loi de BEER LAMBERT

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log (I_0/I) = \log (1/T) = k C \ell$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

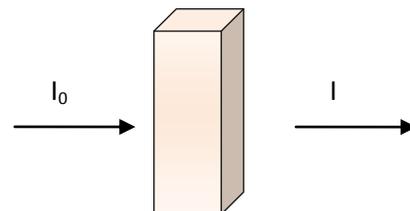
A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité du faisceau émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.



V.5.2. Détermination de la courbe d'étalonnage du rouge Congo :

- **Préparation de la solution mère I (SMI) :**

Une solution mère a été préparé en pesant 5 mg de rouge Congo, qu'on dissout dans une fiole de 250 ml, et on complète avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 20mg/L.

- **Préparation des solutions filles :**

A partir de la solution SMI, des étalons avec des concentrations allant de 0 à 20 mg/L ont été préparés.

- **Détermination de la longueur d'onde maximale :**

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du rouge Congo par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 497 nm pour le rouge Congo à pH basique.

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

Chaque solution des solutions filles a été analysée dans le domaine du visible par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 497nm.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau V.12 à l'annexe et représentés graphiquement sur la figure V.6.

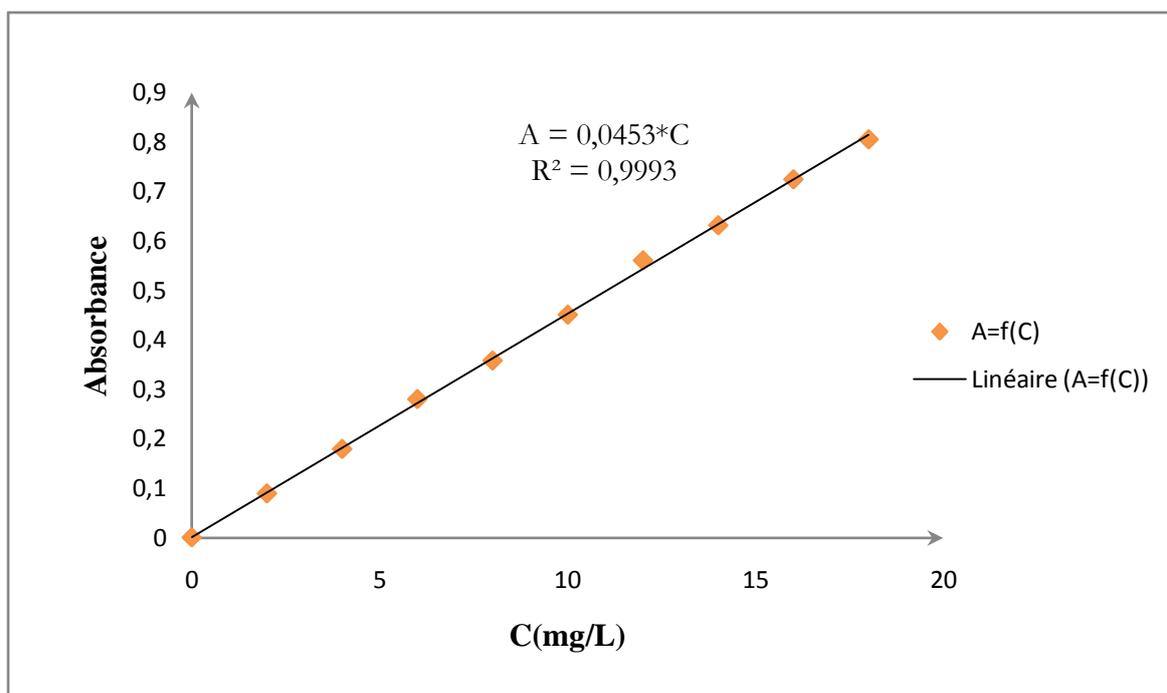


Figure V.6. Droite d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{max}=497\text{ nm}$)

Remarque 1:

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du rouge Congo est : $A = 0,0453*C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9993$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration en rouge Congo d'une solution donnée.

V.6. Tests d'adsorption

V.6.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du rouge Congo en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du rouge Congo depuis leur mise en contact jusqu'à 360min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du rouge Congo de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30min jusqu'à 360min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 600 tr/min pendant 15 minutes dans une centrifugeuse (Hettich ZENTRIFUGEN D-78532 Tuttlingen). Les concentrations résiduelles des centrifugats sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour chaque adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux V.13 jusqu'à V.22 à l'annexe et représentés graphiquement dans les figures ci-dessous ($(C_0 - C_{eq})/C_0 = f(t)$ représentant le % d'élimination.

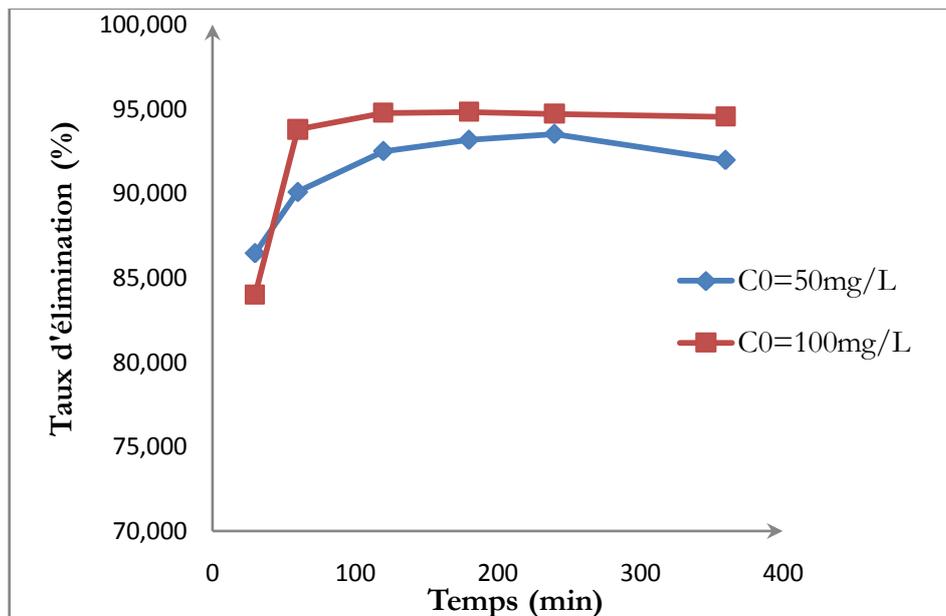


Figure V.7 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par la drêche brute.

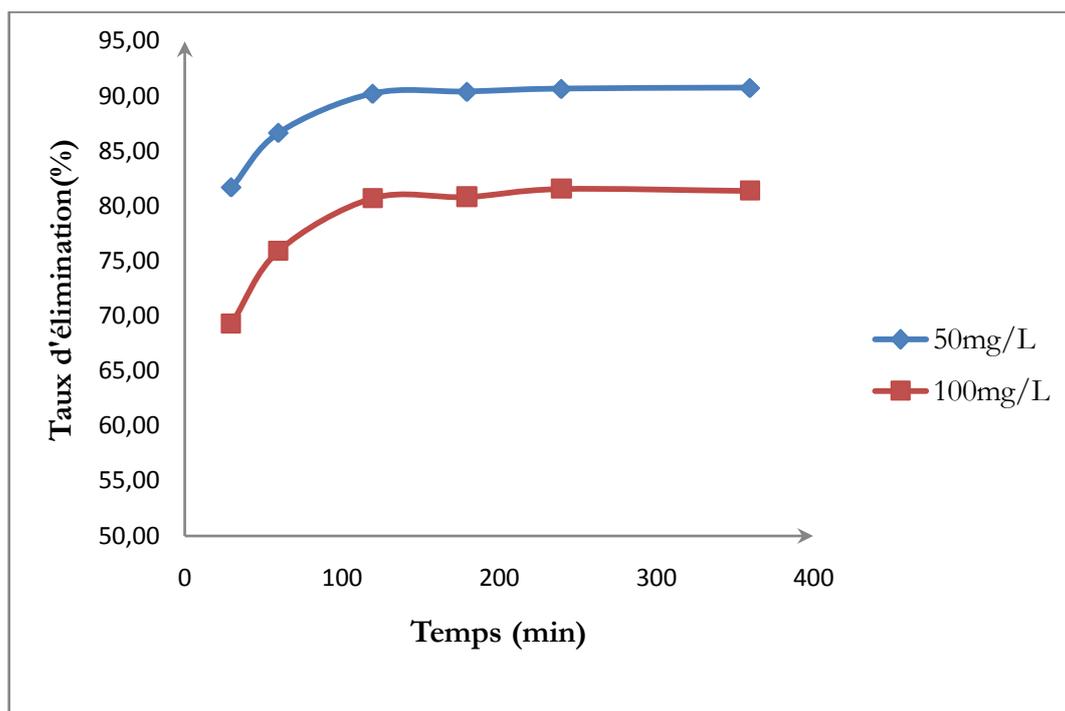


Figure V.8 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA1.

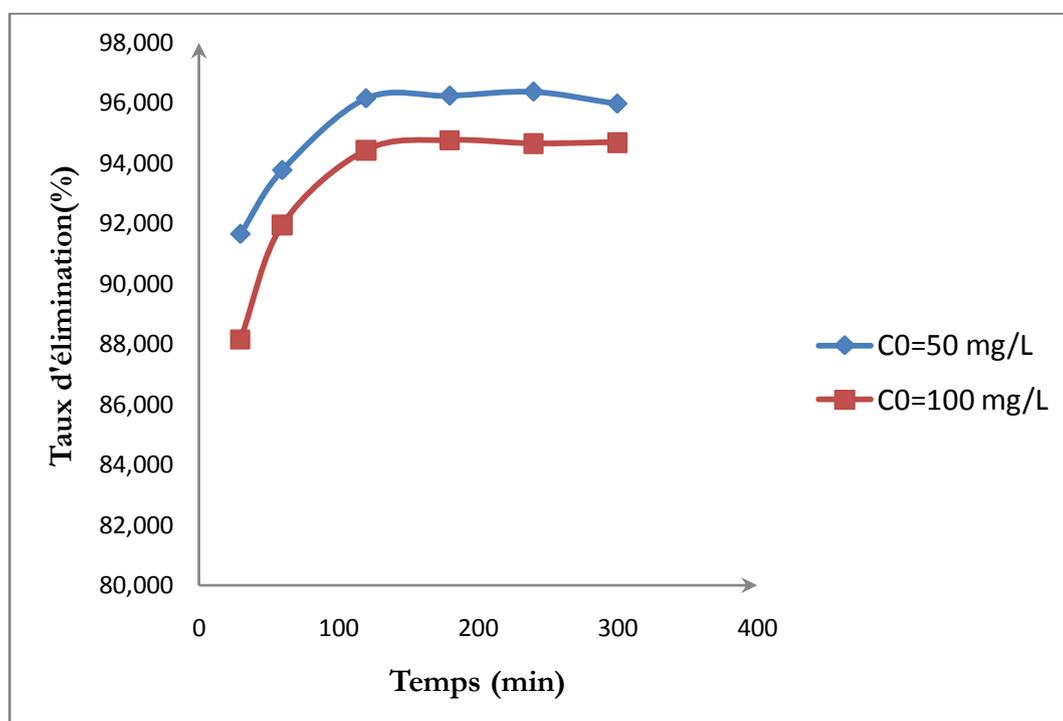


Figure V.9 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA2.

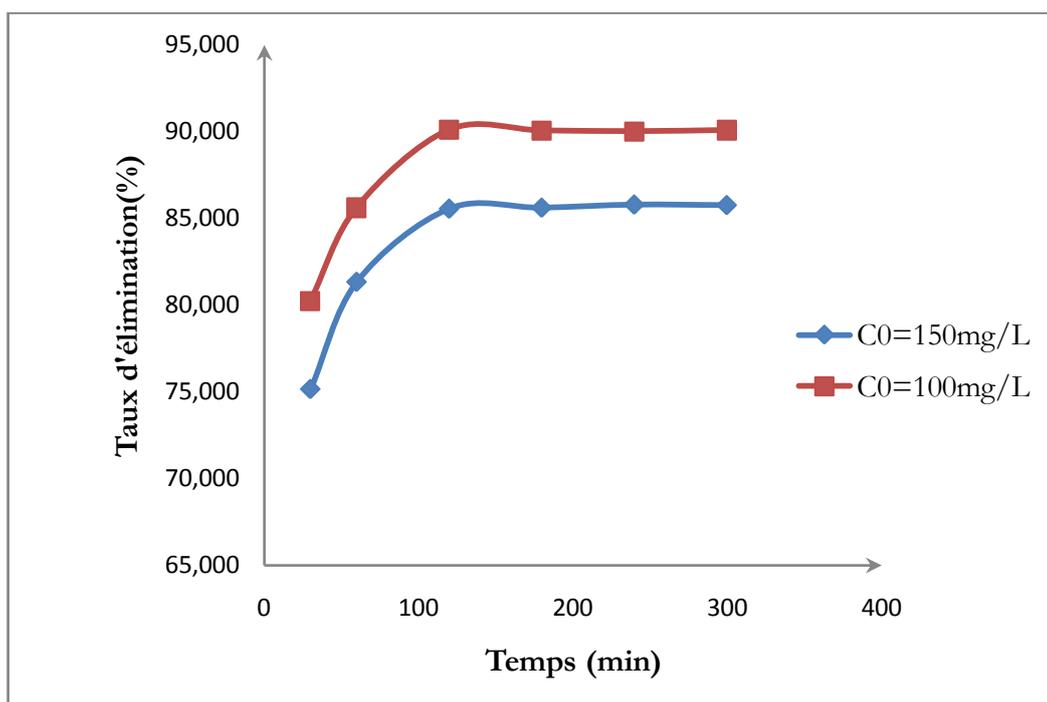


Figure V.10 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA3.

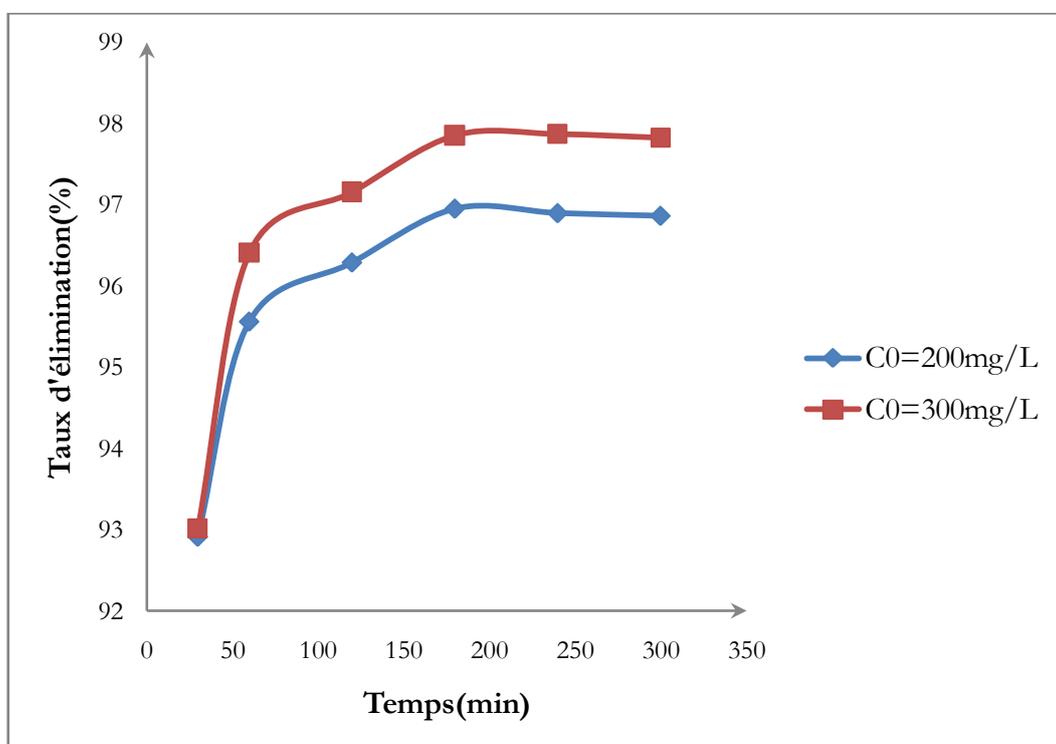


Figure V.11 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le charbon actif de Merck.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

D'après les figures (V.7 ; V.8 ; V.9 ; V.10 ; V.11) On constate que le taux d'élimination du rouge Congo augmente avec le temps jusqu'à un palier de saturation à partir de deux heures pour la drêche brute, CHA1, CHA2 et CH3, et à partir de trois heures pour le charbon actif de Merck. Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant adsorbant de deux heures pour la drêche brute, CHA1, CHA2 et CH3, et de trois heures pour le charbon actif de Merck, temps supposé suffisant pour chaque système.

V.6.2. Etude de L'influence de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

Dans le but d'étudier l'influence de la dose de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, nous avons suivi les étapes suivantes : dans une série de béchers contient 25 mL de la solution de concentration connue de rouge Congo ont été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 et 0,4 g de chaque adsorbant. L'ensemble est agité pendant le temps de contact déterminé précédemment. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV-15.

Les calculs de ce titre sont effectué dans des tableaux V.23 jusqu'à V.27 à l'annexe.

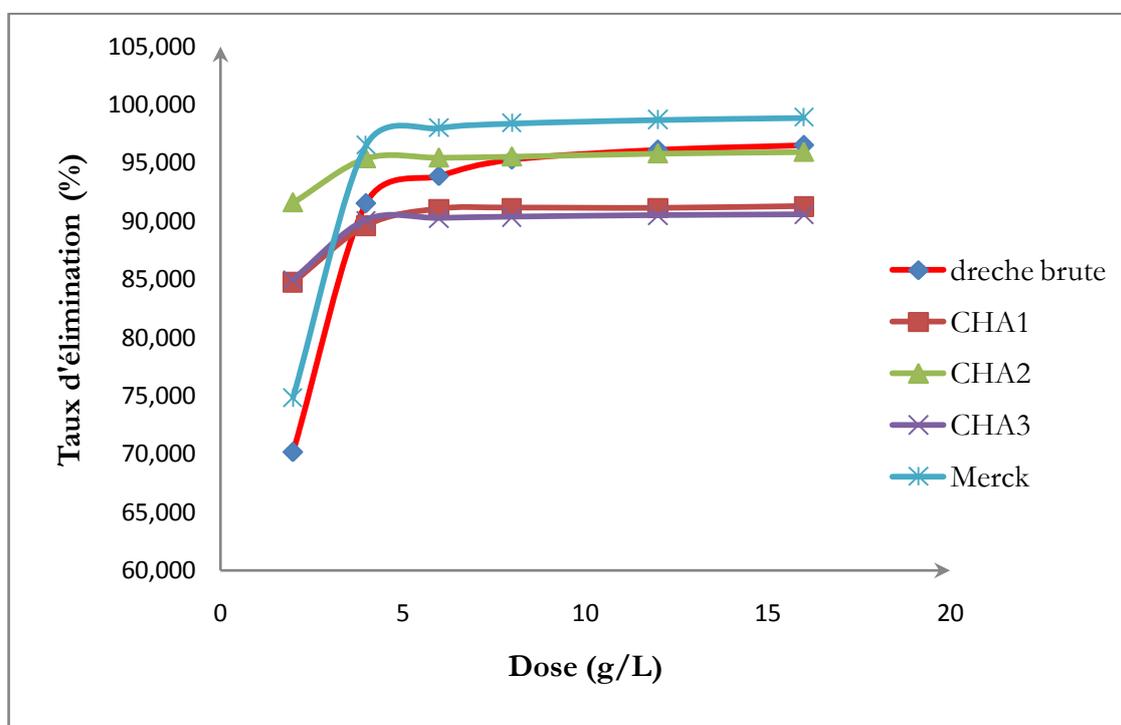


Figure V.12 Effet de la dose des adsorbants sur l'adsorption du rouge Congo.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

La figure V.12 montre qu'une augmentation de la concentration de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat et que l'adsorption est maximale pour :

- Une dose de l'adsorbant de 4 g/L pour le CHA2 et le CHA3,
- Une dose de l'adsorbant de 8 g/L pour le charbon actif de Merck
- Une dose de l'adsorbant de 6 g/L pour la drêche brute et le CHA1

Ces concentrations d'adsorbants ont été utilisées pour toutes les manipulations suivantes.

V.6.3. Etude de l'influence du pH de la solution sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et/ou anioniques [97, 98,99].

Nous avons étudié cinq valeurs de pH : 2; 4; 8; 10; 12, avec pH initial égal à 6,8 pour l'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs. Les résultats d'adsorption du rouge Congo par différents adsorbants en fonction du pH sont représentés dans la figure V-13.

Les calculs de ce titre sont effectués dans les tableaux V.28 jusqu'à V.32 à l'annexe.

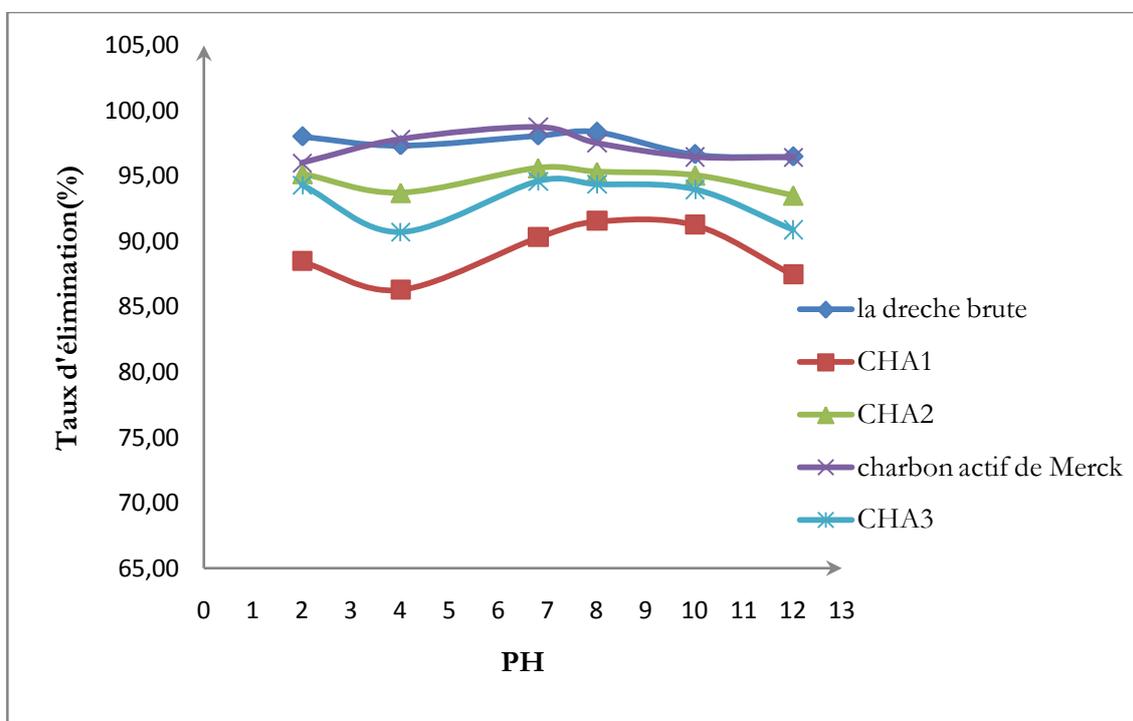


Figure V.13. Effet du pH d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs.

La figure V.13 représente la variation du taux d'élimination du rouge Congo par les adsorbants en fonction du pH, nous remarquons qu'une augmentation de taux d'élimination pour un PH varie entre 6 et 8 et une diminution du pH en dehors de ces valeurs. Ce domaine de pH correspond au pH de point de charge zéro pour les adsorbants utilisés. Ce dynamique d'adsorption s'explique que le rouge Congo existe sous deux formes: la forme cationique (fig. V.5.b) à pH acide ($\text{PH} < 5,1$) et à la forme anionique (fig. V.5.a) à pH basique ($\text{PH} > 5,1$) et par la nature chimique de surface des adsorbants parce que les adsorbants contiennent à leurs surfaces des sites oxygénés, Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O) et d'autre groupements. Donc le taux d'élimination augmente quand il ya une attraction (différentes charges) entre l'adsorbant et l'adsorbat et diminue quand il ya une répulsion (mêmes charges) entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.6.4. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [102, 103, 104,105]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les charbons actifs à base de la drêche ainsi que le charbon actif de Merck, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du rouge Congo aux quelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant activé donné ainsi que le charbon actif de Merck, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. La concentration initiale du rouge Congo $C_0=200$ mg/L en cas du charbon actif de Merck et 100 mg/L pour les autres charbons.

Les résultats d'analyses sont représentés sur la figure V.14 et mentionnés dans les tableaux V.33 jusqu'à V.37 à l'annexe.

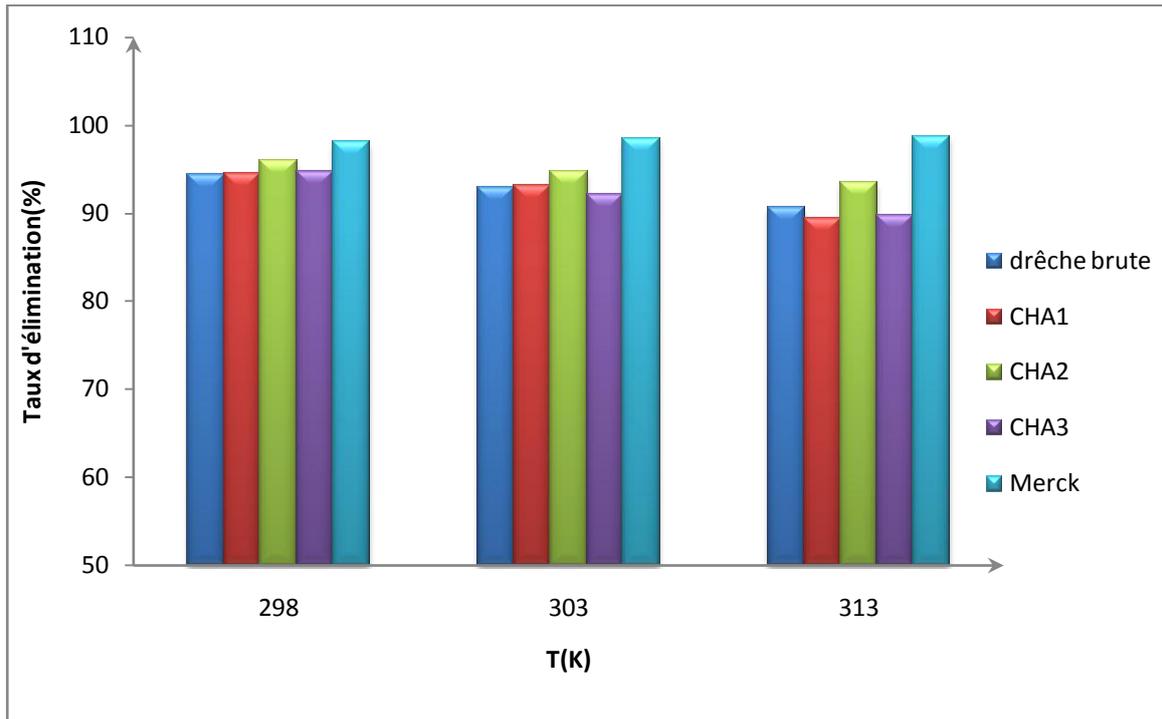


Figure V.14. Effet de la température d'adsorption du rouge Congo par les charbons actifs.

Les résultats obtenus dans la figure V.14 montrent qu'il y a une légère diminution de taux d'élimination du rouge Congo au cours d'accroissement de la température pour tous les charbons actifs sauf pour le charbon actif de Merck il y a une légère augmentation au cours des trois températures. Donc, Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

V.6.5. Paramètres thermodynamiques

En générale, les coefficients de la thermodynamique sont donnés par la formule suivante :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (12)$$

Où :

K : coefficient de distribution, $K = (C_0 - C_{eq}) / C_{eq}$,

ΔH : la variation de l'enthalpie,

ΔS : la variation de l'entropie,

R : constante des gaz (8.314 J/mol.K),

T : la température absolue.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

On détermine l'énergie libre ΔG à partir de l'équation : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

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

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans les tableaux V.38 jusqu'à V.42 à l'annexe et représentés sur la figure V.15.

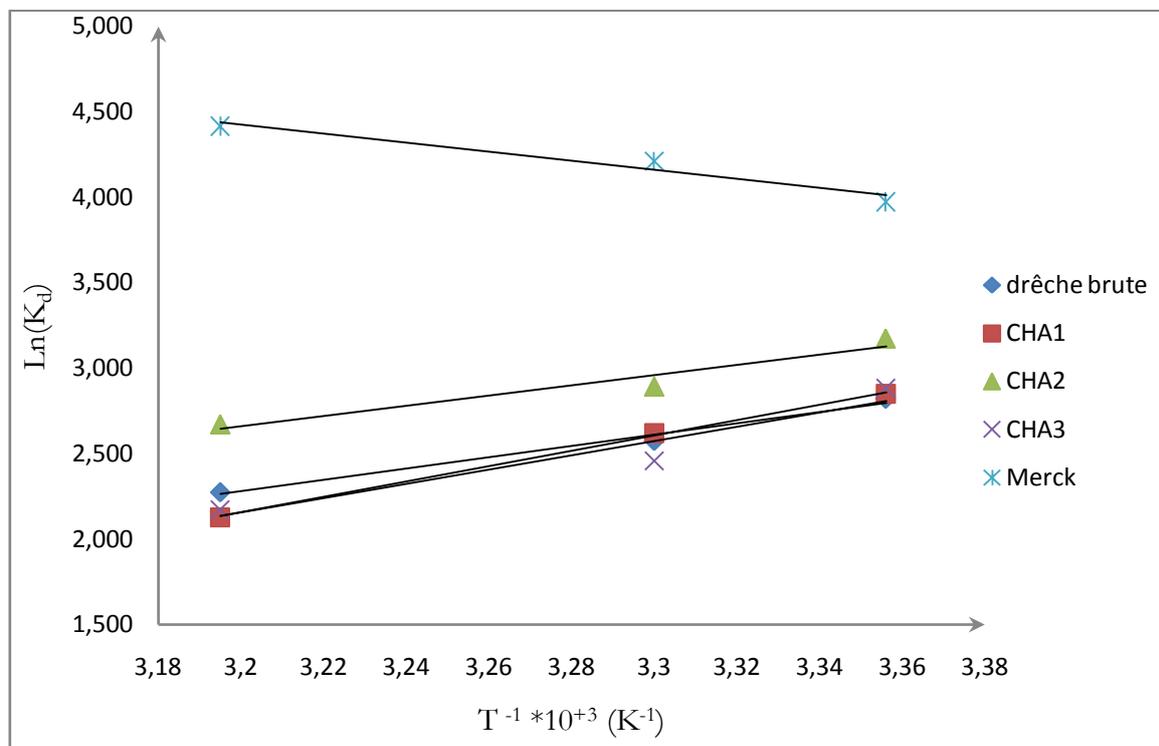


Figure V.15 : Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $(1/T) \cdot 10^3$ pour l'adsorption du rouge Congo par les différents adsorbants.

Tableau V.43 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par les différents adsorbants.

Type de charbon actif	R^2	L'équation de la droite	ΔH (kj/mol)	ΔS (kj/mol)	ΔG (kj/mol)		
					298	303	313
La drêche brute	0,9865	$y = 3,3337x - 8,3881$	-27,715	-0,069	-6,995	-6,491	-5,921
CHA1	0,9987	$y = 4,5051x - 12,26$	-37,455	-0,101	-7,057	-6,603	-5,537
CHA2	0,942	$y = 2,9878x - 6,8987$	-24,840	-0,057	-7,862	-7,285	-6,951
CHA3	0,9189	$y = 4,1797x - 11,219$	-34,750	-0,093	-7,143	-6,193	-5,660
Merck	0,9521	$y = -2,6441x + 12,885$	21,983	0,107	-9,848	-10,616	-11,495

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). L'enthalpie et l'entropie ont des valeurs positives pour le charbon actif de Merck et des valeurs négatives pour les autres adsorbants, sa nous informe que l'adsorption est endothermique pour le charbon actif de Merck et exothermique pour les autres charbons.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec le colorant sont de nature physique pour tous les adsorbants et donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{KJ/mol}$) [66]. Les valeurs négatives de l'entropie confirment bien que les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [30].

V.6.6. Isothermes d'adsorption du rouge Congo

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches.....etc.

V.6.6.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

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

$$q_e = [(C_0 - C_{eq}) / m \cdot 1000] \cdot V \quad (10)$$

Où :

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

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

V : volume d'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

CHPITRE V : Partie Expérimentale

Dans cette partie, on a étudié l'isotherme d'adsorption du rouge Cogo sur les différents adsorbants. Dans une série de béchers, nous avons introduit successivement la quantité optimisée d'adsorbant pour chaque type et 25 mL de chacune des solutions filles de concentration connues variant entre 50 à 1400 mg/L. Le mélange est agité pendant un temps déterminé, puis filtré et analysé et la quantité q_e est calculée selon l'équation (10).

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0.99. Nous nous intéressons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par les charbons actifs que nous avons préparé.

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux V.44 jusqu'à V.48 à l'annexe et représentés graphiquement sur les figures (V.16 ; V.17 ; V.18).

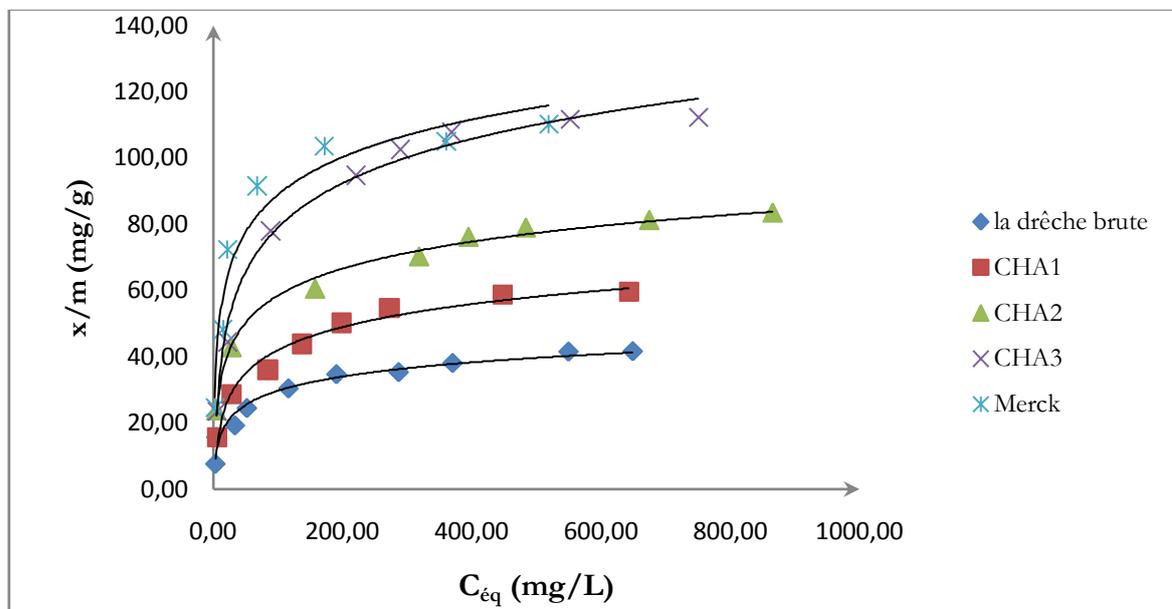


Figure V.16 : Isothermes d'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants.

La figure V.16 représente l'isotherme d'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants étudiés, il montre que tous les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du Rouge Congo augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,

CHPITRE V : Partie Expérimentale

- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des adsorbants. La figure montre que cette capacité d'adsorption du Rouge Congo dépend fortement de la nature des charbons actifs utilisés.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption [81].

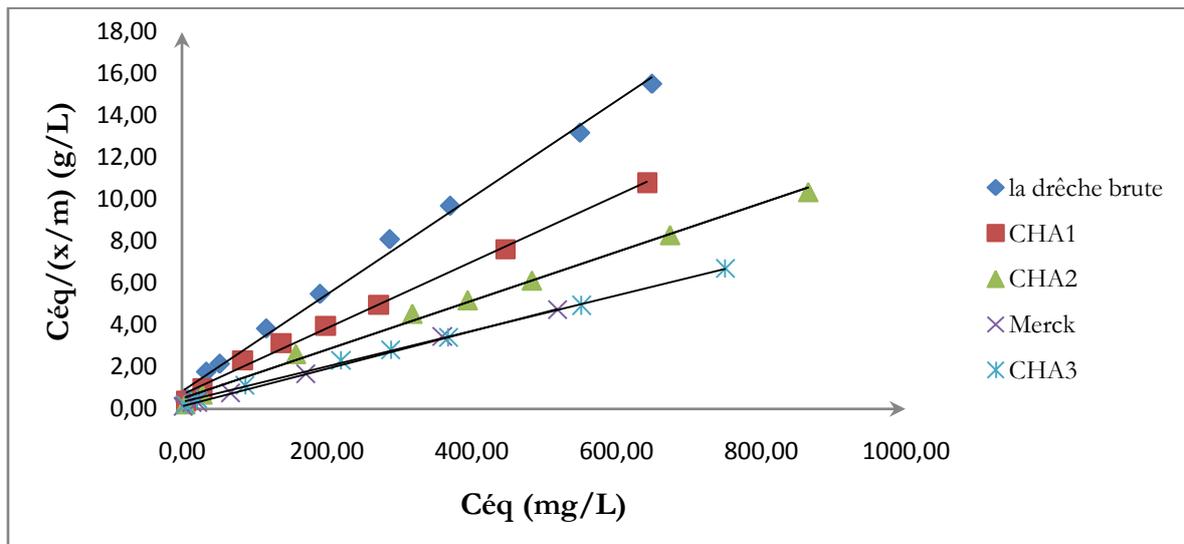


Figure V.17. Isothermes de Langmuir linéaire de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants.

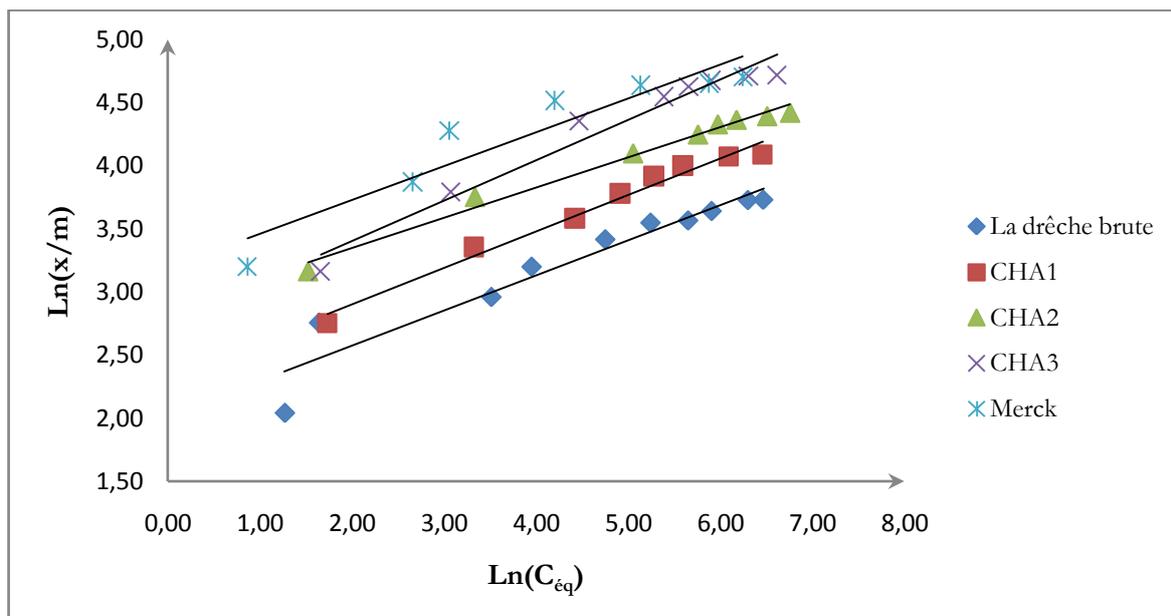


Figure V.18. Isothermes de Freundlich linéaire de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour tous les systèmes est représentée sur les figures V.17 et V.18 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes K_L (L/mg) et b (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes K_f et n .

Le tableau V.49 regroupe les équations de linéarisation des isothermes de Langmuir et Freundlich ainsi que les coefficients de corrélation et la capacité maximale obtenue pour la drêche.

Tableau V.49 : Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du rouge Congo par la drêche brute et activée à température ambiante.

Modèle de Langmuir				
Adsorbants	L'équation de Langmuir	R²	b (mg/g)	K_L (L/mg)
La drêche brute	$y = 0,0231x + 0,8261$	0,9945	43,29	0,0280
CHA1	$y = 0,0158x + 0,682$	0,9952	63,29	0,0232
CHA2	$y = 0,0116x + 0,4858$	0,9956	86,21	0,0239
CHA3	$y = 0,0085x + 0,3162$	0,9986	117,65	0,0269
Charbon actif de Merck	$y = 0,0089x + 0,1258$	0,9992	112,36	0,0707
Modèle de Freundlich				
Adsorbants	L'équation de Freundlich	R²	n	K_f
La drêche brute	$y = 0,2784x + 2,0163$	0,917	3,592	7,510
CHA1	$y = 0,2902x + 2,3207$	0,9793	3,446	10,183
CHA2	$y = 0,2386x + 2,8765$	0,9856	4,191	17,752
CHA3	$y = 0,3202x + 2,7622$	0,9619	3,123	15,835
Charbon actif de Merck	$y = 0,2682x + 3,192$	0,8873	3,729	24,342

La linéarité des droites de la figure V.17 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K_L pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du Rouge Congo obtenu pour les divers adsorbants utilisés dans cette étude. Une valeur de 43,29 mg/g de Rouge Congo a été obtenue pour la drêche brute ce qui est encourageant et stimulant pour l'amélioration de la capacité globale d'adsorption pour cette substance. La capacité d'adsorption de Rouge Congo

par la drêche activée augmente avec le rapport d'imprégnation, on observe que la capacité maximale d'adsorption atteint une valeur de 117,65 mg/g pour la drêche activée par l'acide sulfurique 40% (CHA3), suivie de la drêche activée par l'acide sulfurique 20% (CHA2) avec 86,21 mg/g et enfin la drêche activée par l'acide sulfurique 10% (CHA1) avec 63,29 mg/g. On explique cette amélioration par la création des sites supplémentaires. Comparativement au charbon actif commercial de Merck utilisé dans cette étude comme référence ayant une capacité d'adsorption de 112,36 mg/g.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du Rouge Congo sur la drêche activée par l'acide sulfurique (40%) est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés tels que le Rouge Congo. Donc, nos charbons actifs produits au laboratoire présentent une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Pour ce qui est du modèle de Freundlich, les valeurs des coefficients de corrélation aussi montrent une favorisation pour la monocouche. Le modèle du Freundlich était bon de décrire les données de l'équilibre de l'adsorption de Rouge Congo, en impliquant la présence de sites très énergiques où les molécules de Rouge Congo ont été adsorbées [82].

$1/n$ indiquent déviation de linéarité d'isotherme de l'adsorption. Si $1/n = 1$, l'adsorption est linéaire c.-à-d. les sites de l'adsorption sont homogènes. L'efficacité d'un charbon est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n$ est petit.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturé lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du charbon actif car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement. Ces résultats sont en concordance avec les résultats de l'étude thermodynamique. Cependant, cette dernière n'est pas suffisante pour l'étude de l'adsorption, il serait donc impératif pour tout chercheur d'étudier l'aspect cinétique de cette réaction.

V.6.7. Cinétique d'adsorption du Rouge Congo

Une cinétique de réaction batch peut sous-estimer la vitesse de transformation réelle du polluant en raison de la diffusion dans les particules de charbon actif, puisqu'elle est réalisée à partir des courbes de disparition du Rouge Congo en phase liquide, c'est-à-dire sans tenir compte de la variation de concentration sur le solide. Nous avons utilisé trois modèles cinétiques à l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute, la drêche activée et le charbon actif de Merck,

CHPITRE V : Partie Expérimentale

qui sont les deux modèles de Langrigan ou bien pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre et le modèle intra particule diffusion, les résultats obtenus sont reportés graphiquement sur les figures qui suivent :

Les calculs de ce titre sont effectués dans des tableaux V.50 jusqu'à V.59 à l'annexe.

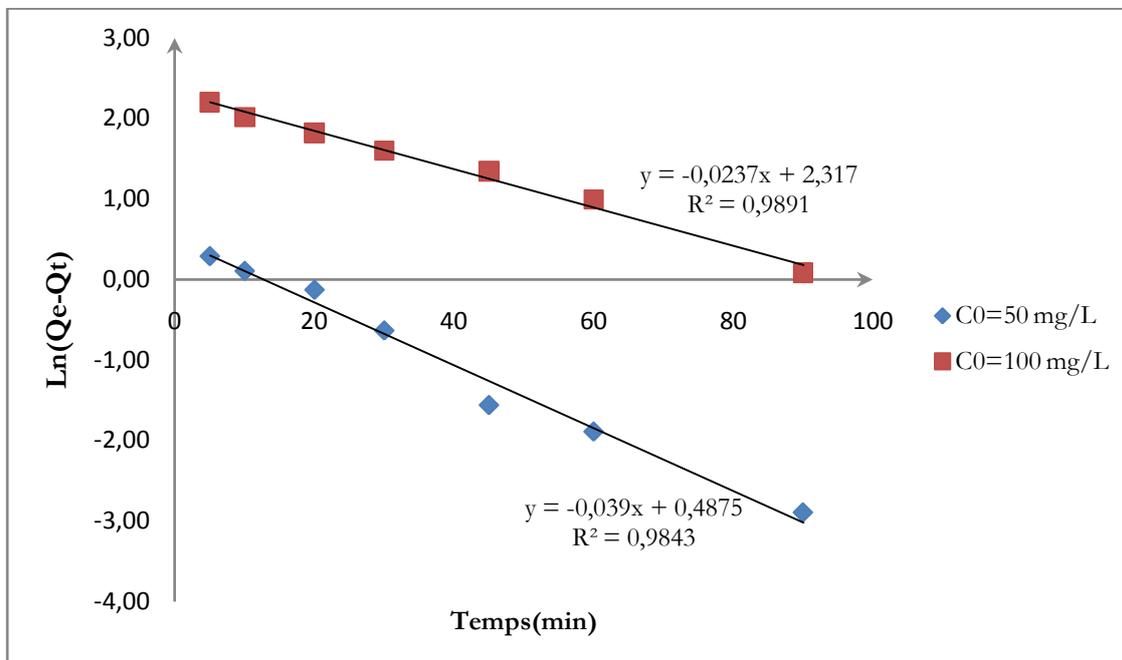


Figure V.19. Pseudo 1^{er} ordre d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.

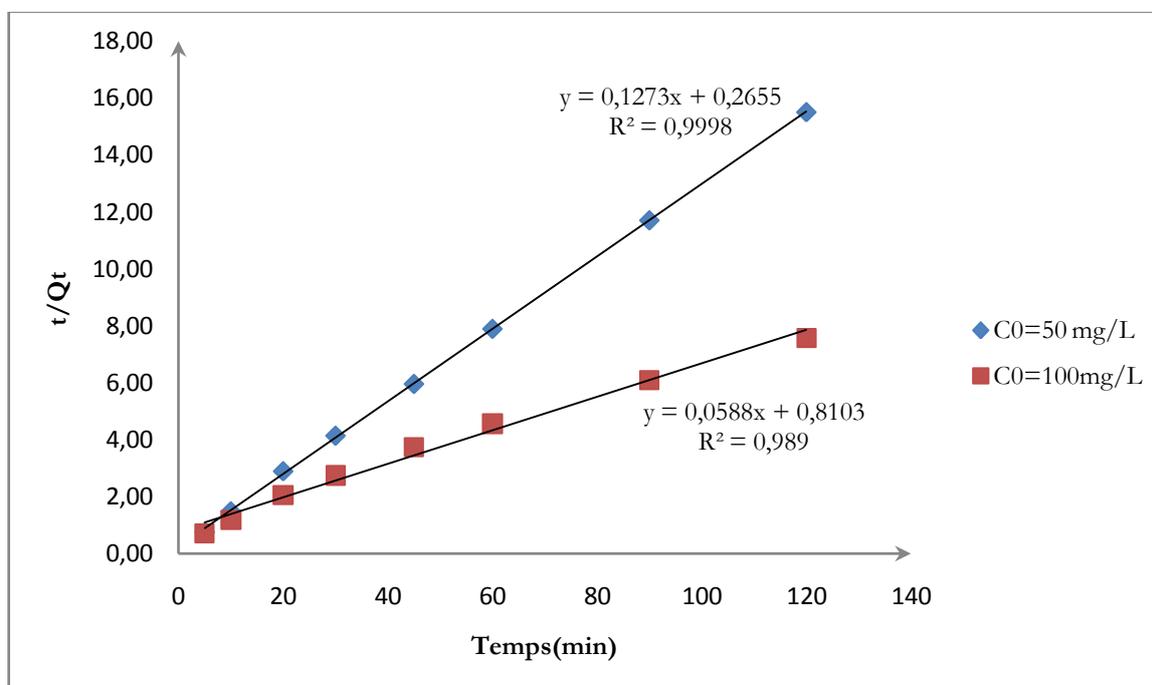


Figure V.20. Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.

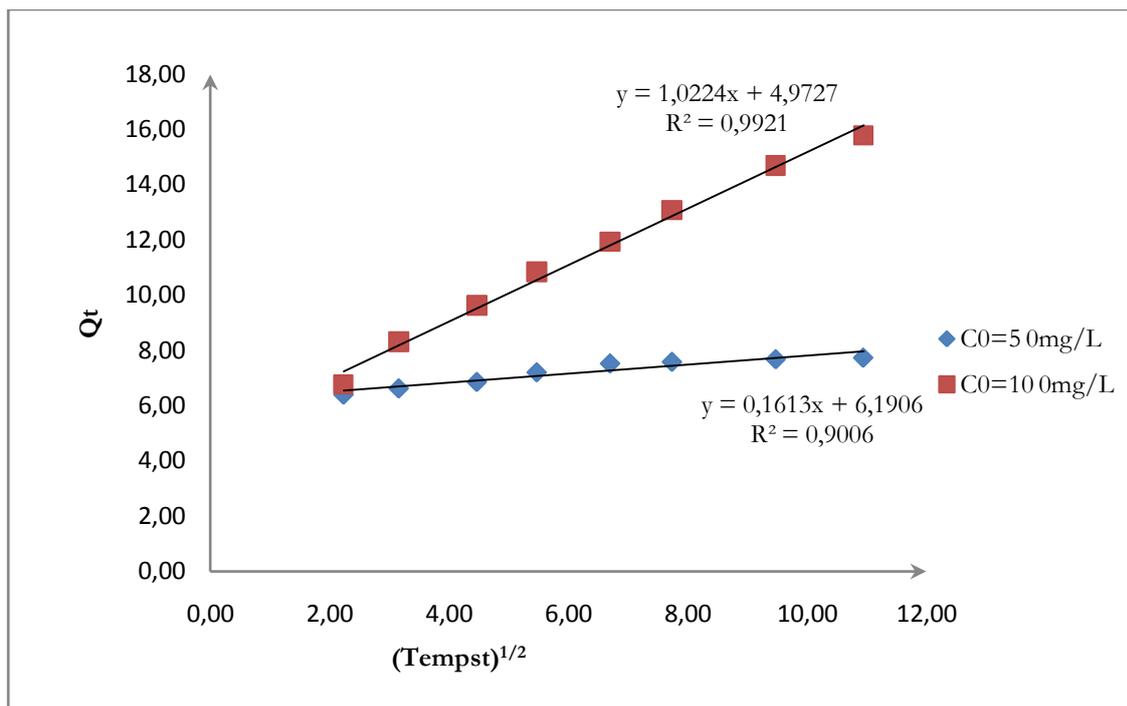


Figure V.21. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute.

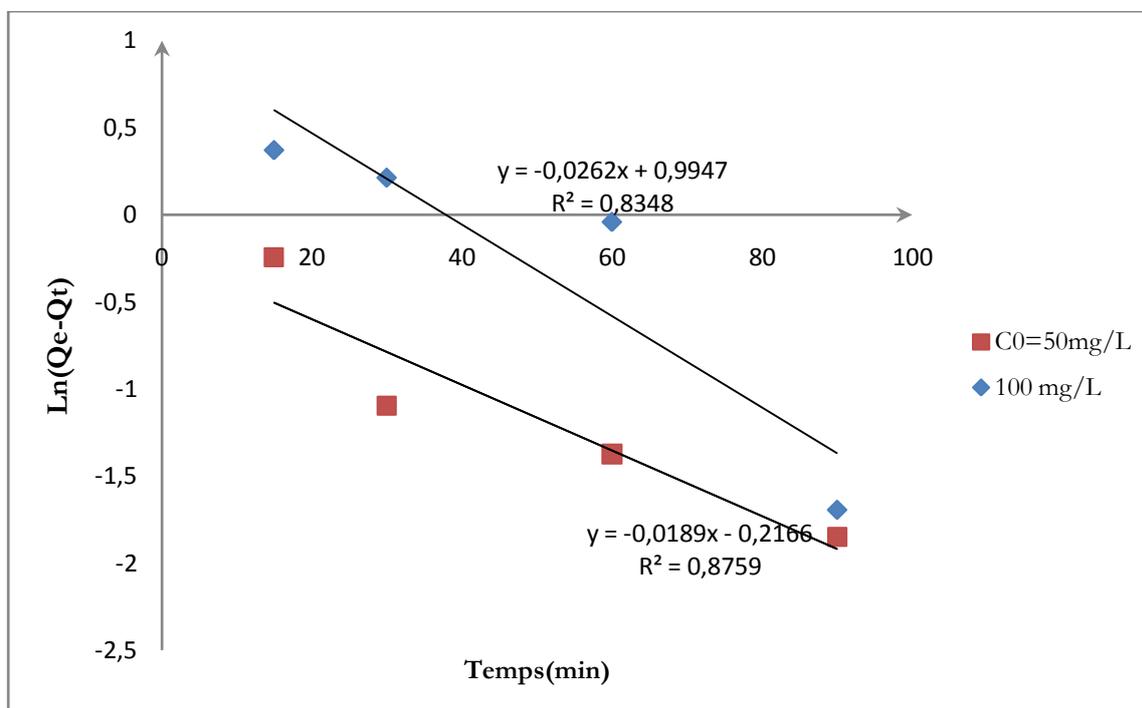


Figure V.22. Pseudo 1^{ier} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.

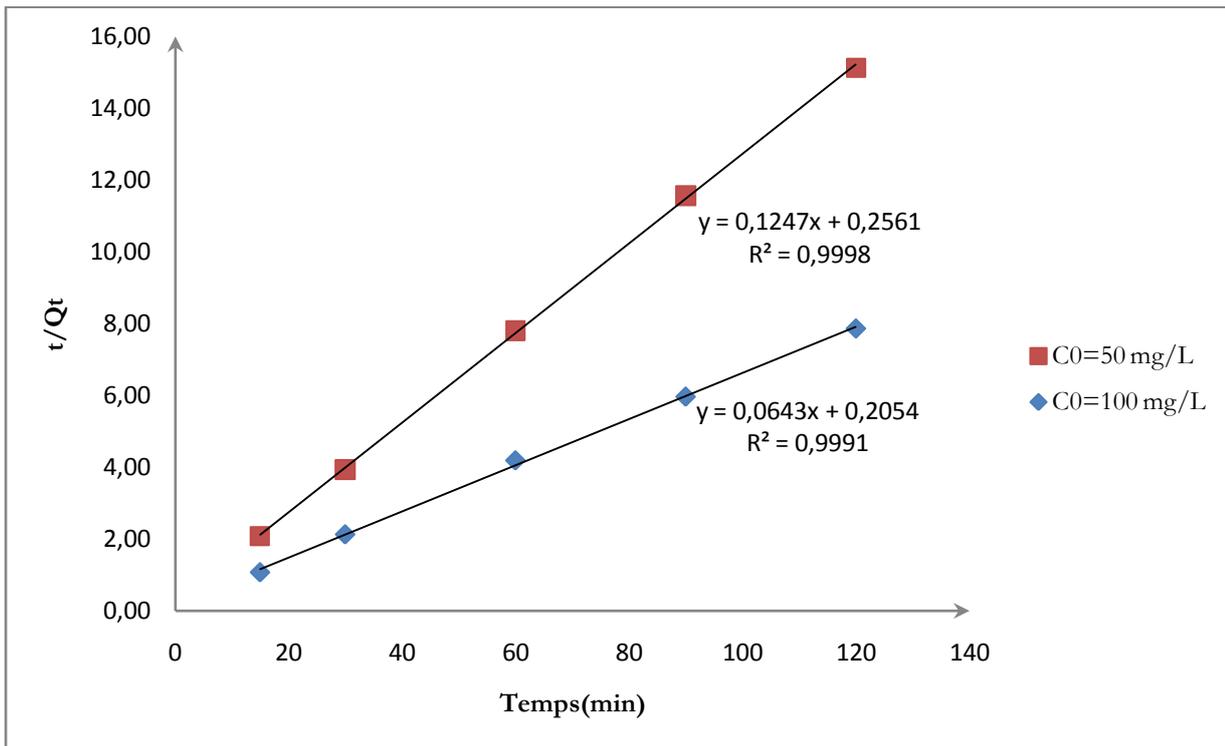


Figure V.23. Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.

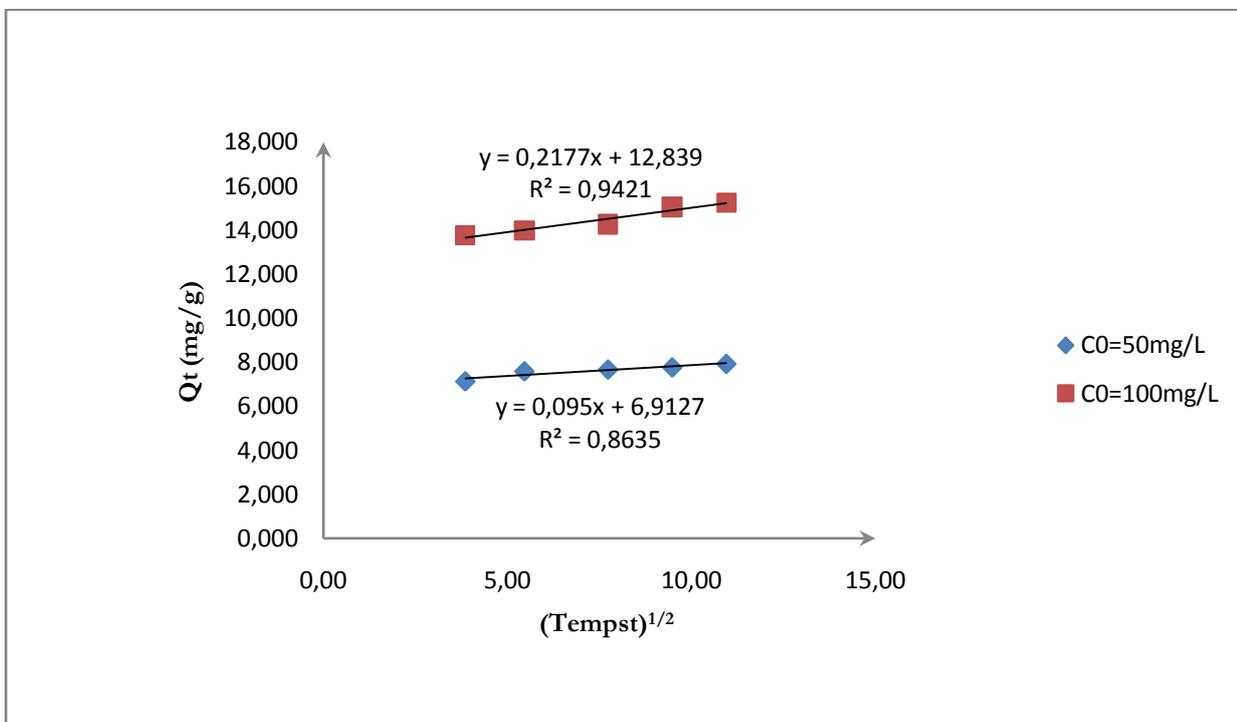


Figure V.24. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA1.

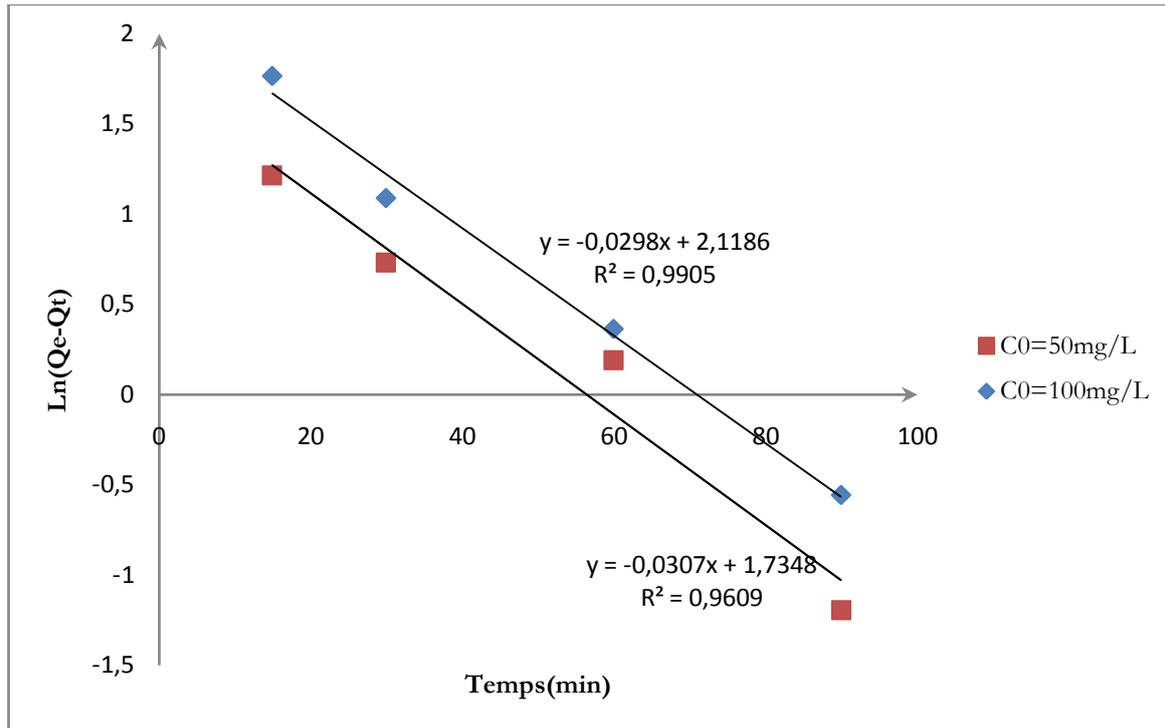


Figure V.25. Pseudo 1^{er} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.

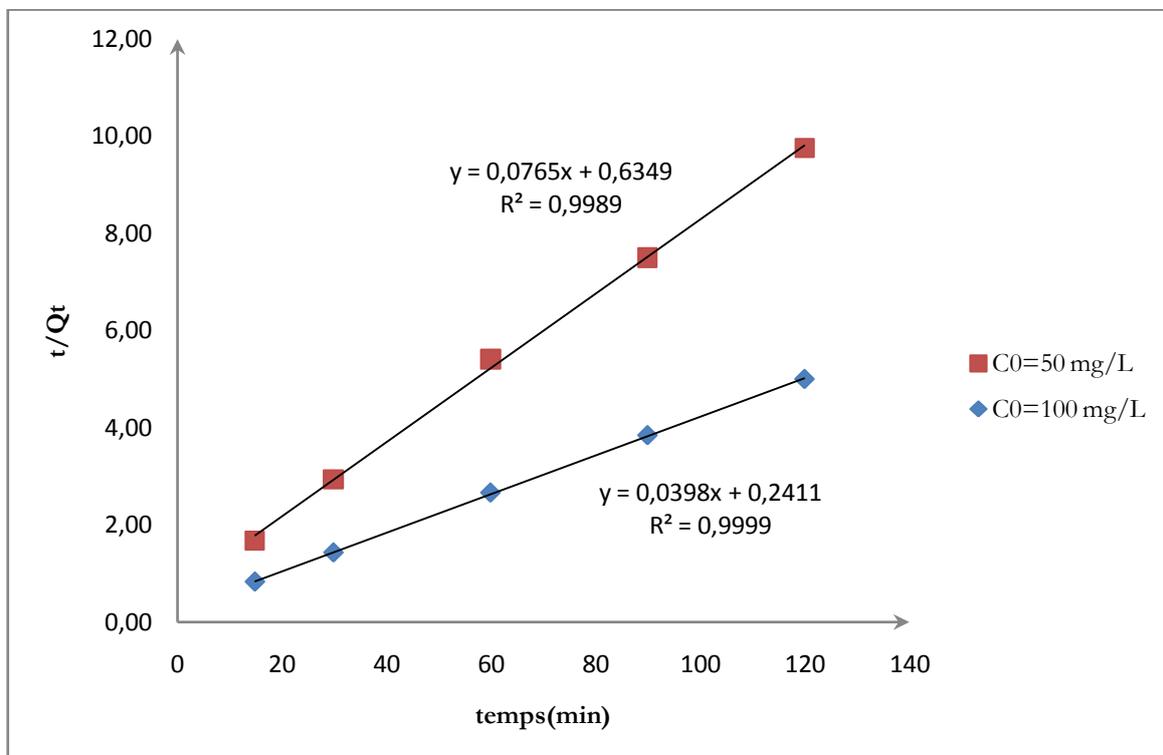


Figure V.26. Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.

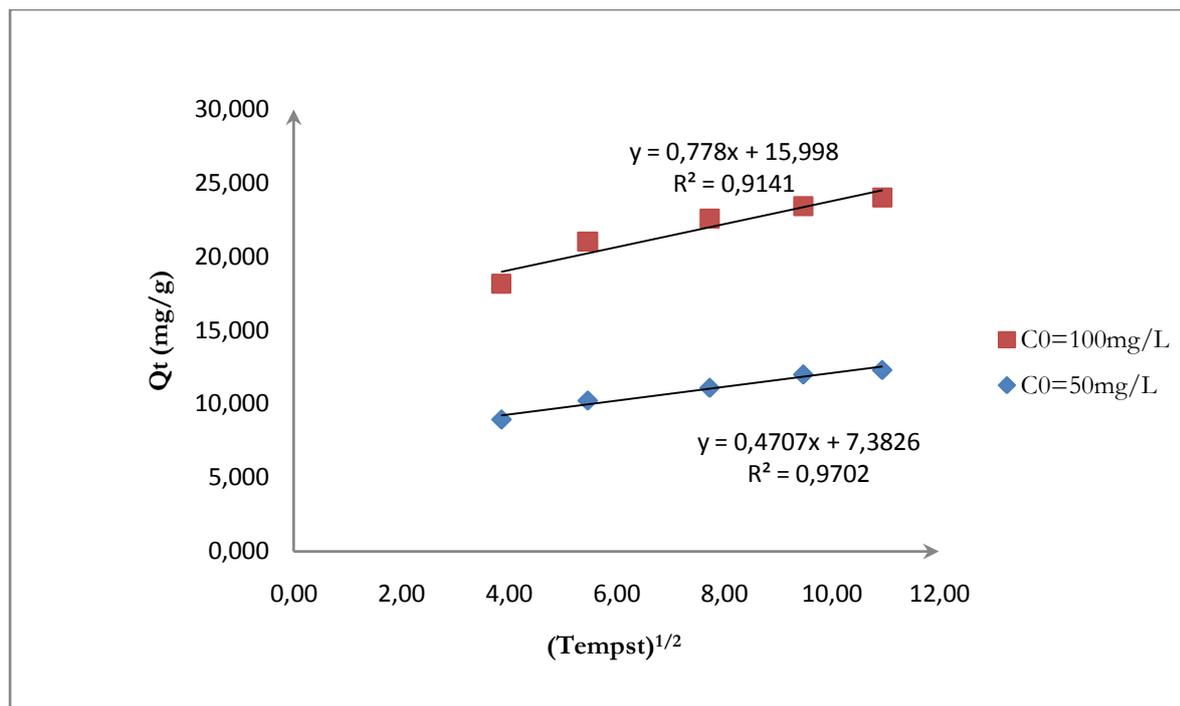


Figure V.27. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA2.

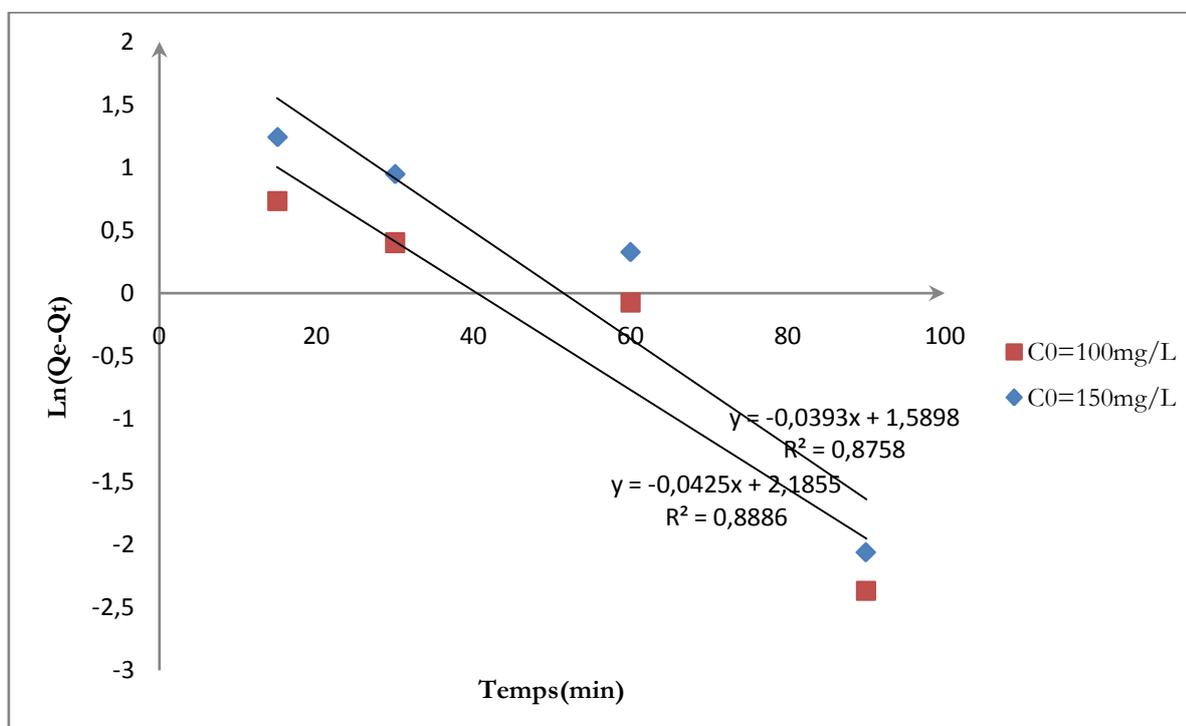


Figure V.28. Pseudo 1^{er} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.

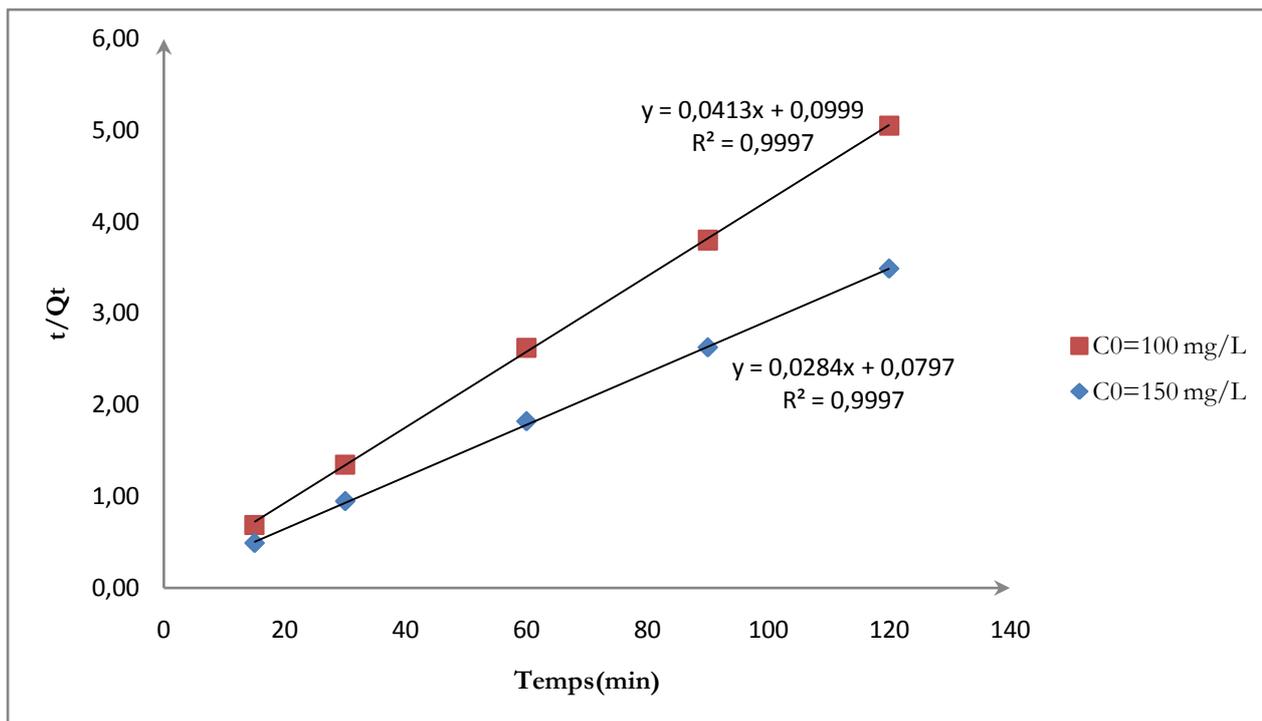


Figure V.29. Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.

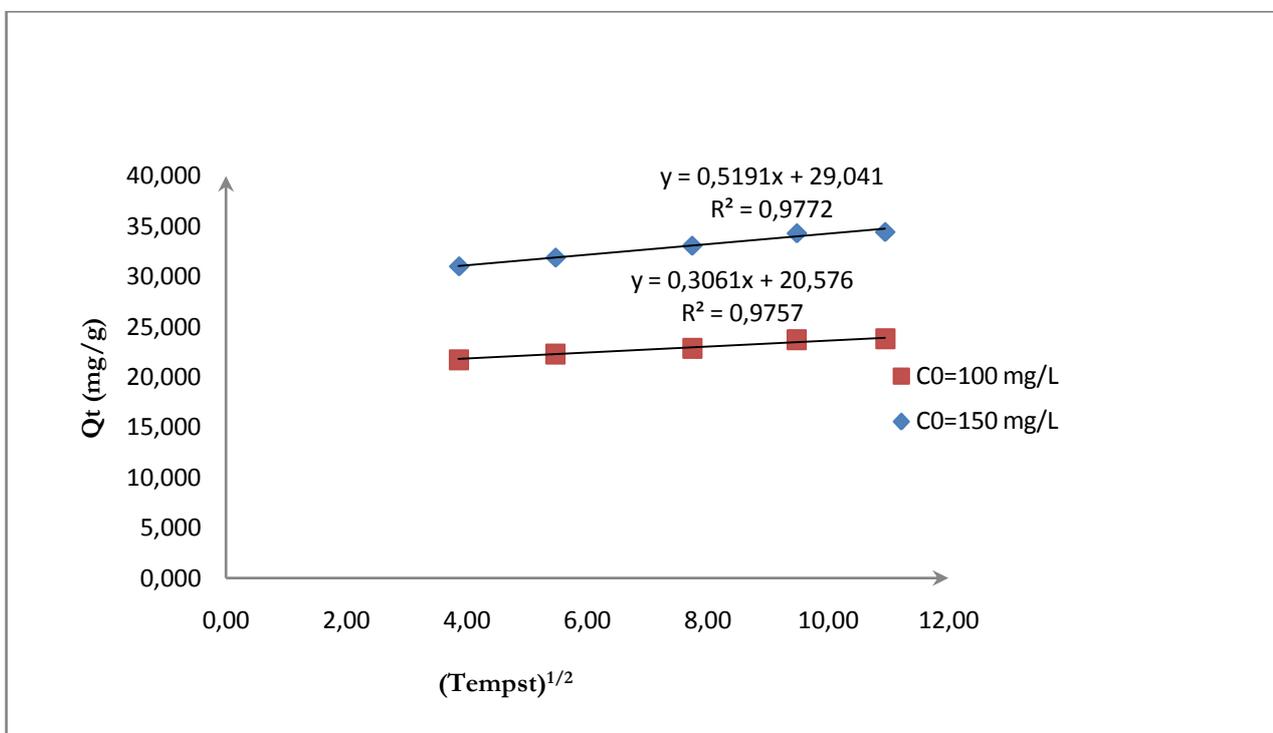


Figure V.30. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par CHA3.

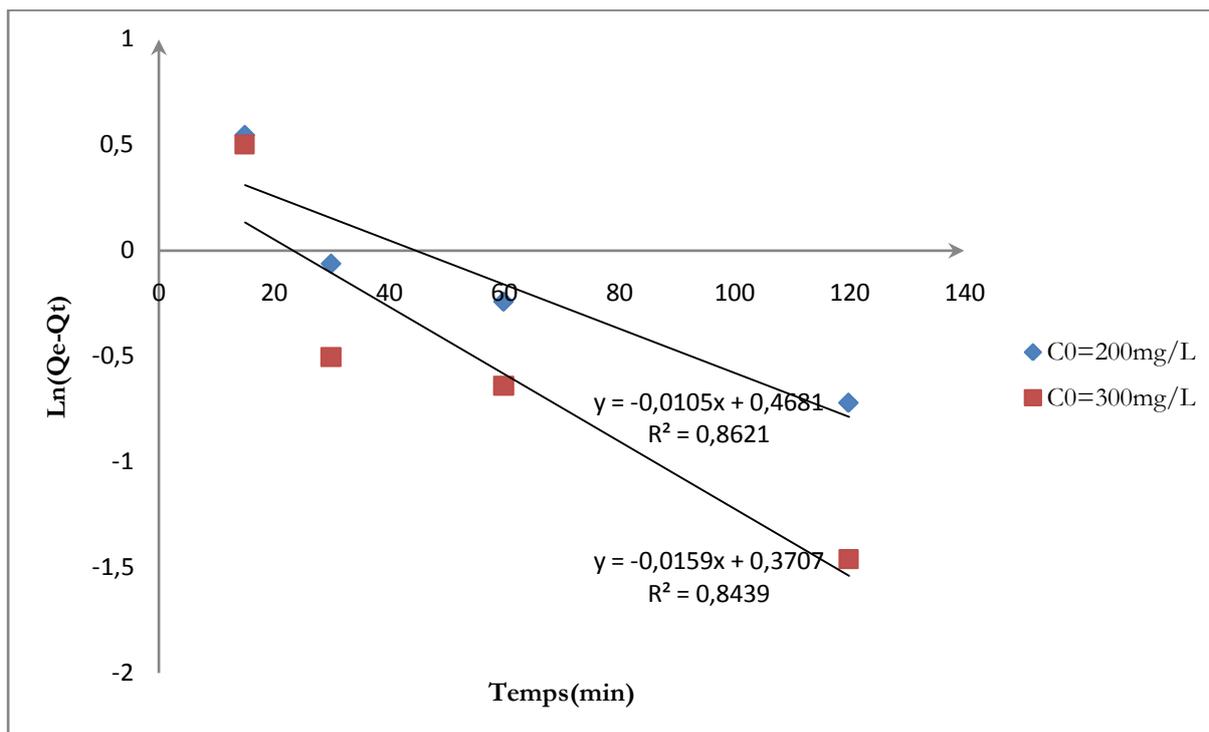


Figure V.31. Pseudo 1^{er} ordre d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.

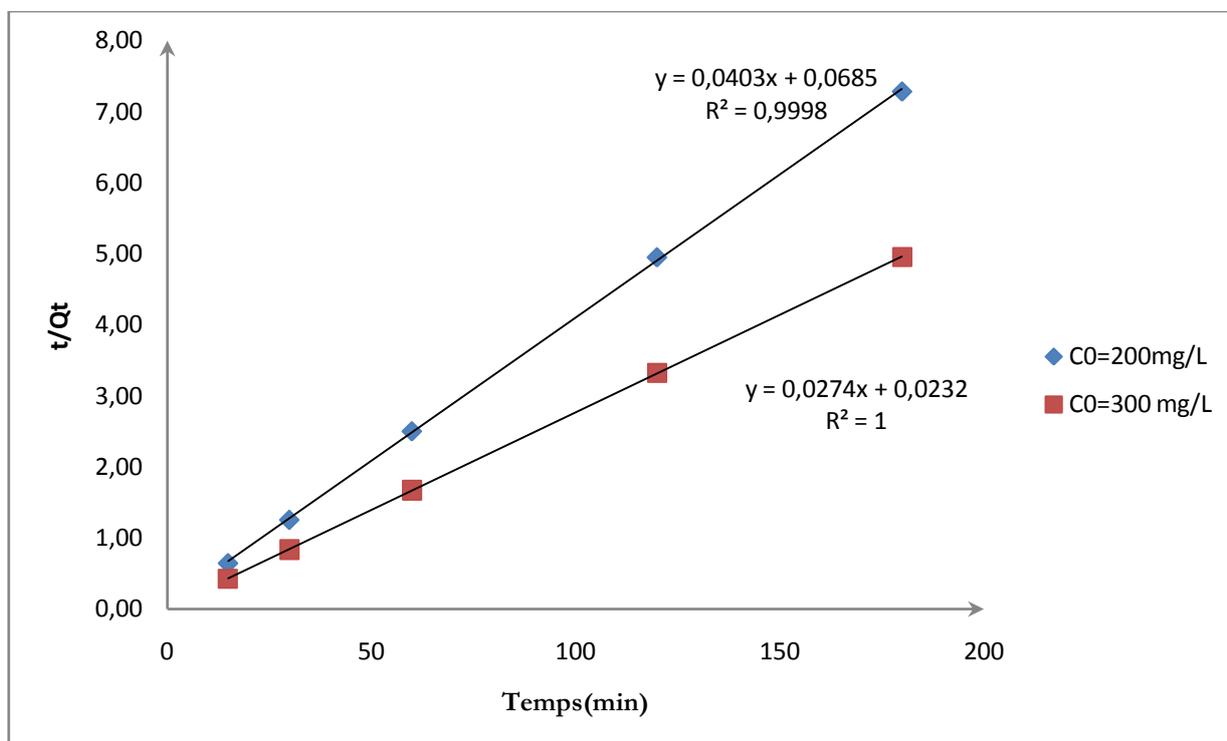


Figure V.32. Pseudo 2^{ème} ordre d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.

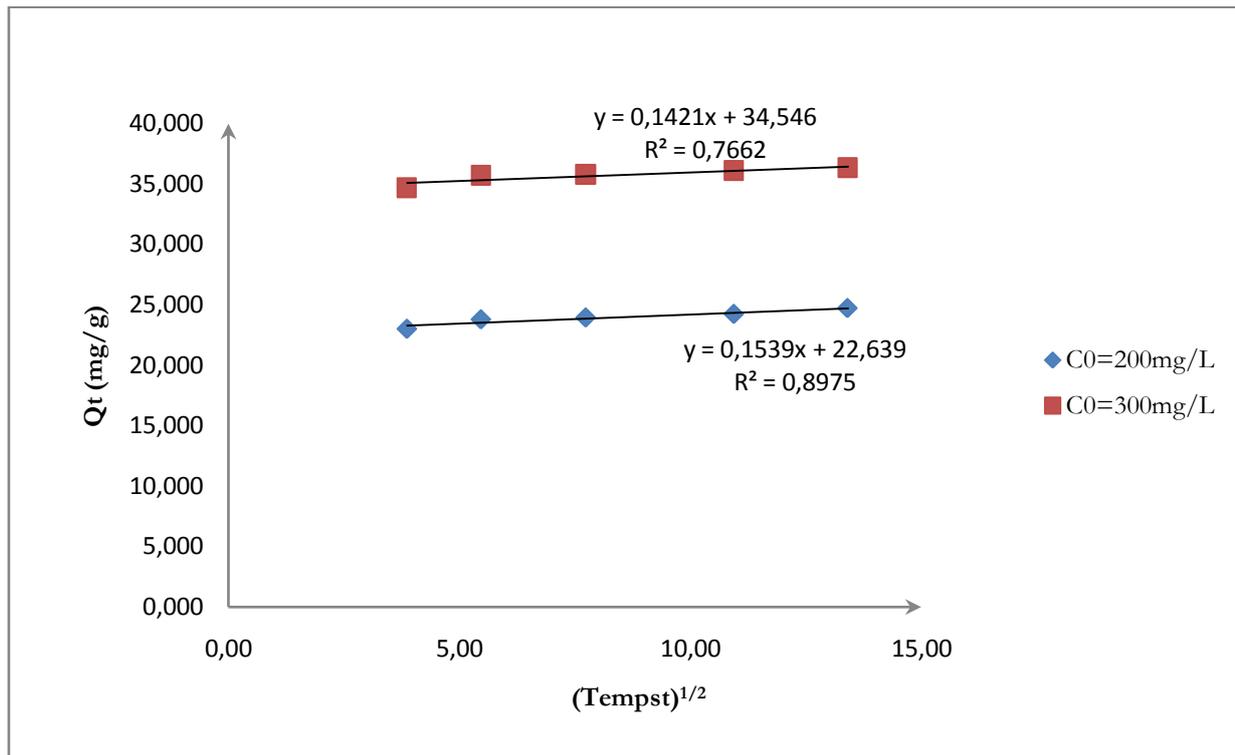


Figure V.33. Diffusion intra particule d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

Tableau V.60. Paramètres de l'étude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo.

Pseudo premier ordre							
Adsorbants	C₀ (mg/L)	L'équation de la droite	Q_i(cal) (mg/g)	q_{exp} (mg/g)	k₁ (mn⁻¹)	R²	
La drêche brute	50	$y = -0,039x + 0,4875$	1,628	7,74	0,039	0,9843	
	100	$y = -0,0237x + 2,317$	10,145	15,802	0,0237	0,9891	
CHA1	50	$y = -0,0189x - 0,2166$	0,805	7,932	0,0189	0,8759	
	100	$y = -0,0262x + 0,9947$	2,704	15,243	0,0262	0,8348	
CHA2	50	$y = -0,0307x + 1,7348$	5,668	12,312	0,0307	0,9609	
	100	$y = -0,0298x + 2,1186$	8,319	24,007	0,0298	0,9905	
CHA3	100	$y = -0,0393x + 1,5898$	4,903	23,791	0,0393	0,8758	
	150	$y = -0,0425x + 2,1855$	8,895	34,448	0,0425	0,8886	
Le charbon actif de Merck	200	$y = -0,0105x + 0,4681$	1,597	24,702	0,0105	0,8621	
	300	$y = -0,0159x + 0,3707$	1,449	36,327	0,0159	0,8439	
Pseudo second ordre							
Adsorbants	C₀ (mg/L)	L'équation de la droite	Q_i(cal) (mg/g)	Q_{exp} (mg/g)	K₂ (g/min.mg)	h (mg/min.g)	R²
La drêche brute	50	$y = 0,1273x + 0,2655$	7,855	7,74	0,06	3,766	0,9998
	100	$y = 0,0588x + 0,8103$	17,007	15,802	0,004	1,234	0,989
CHA1	50	$y = 0,1247x + 0,2561$	8,019	7,932	0,061	3,905	0,9998
	100	$y = 0,0643x + 0,2054$	15,552	15,243	0,020	4,869	0,9991
CHA2	50	$y = 0,0765x + 0,6349$	13,072	12,312	0,009	1,575	0,9989
	100	$y = 0,0398x + 0,2411$	25,126	24,007	0,007	4,148	0,9999
CHA3	100	$y = 0,0413x + 0,0999$	24,213	23,791	0,017	10,010	0,9997
	150	$y = 0,0284x + 0,0797$	35,211	34,448	0,010	12,547	0,9997
Le charbon actif de Merck	200	$y = 0,0403x + 0,0685$	24,814	24,702	0,024	14,599	0,9998
	300	$y = 0,0274x + 0,0232$	36,496	36,327	0,032	43,103	1
Diffusion intra particule							
Adsorbants	C₀ (mg/L)	L'équation de la droite	q_{exp} (mg/g)	C	k_{intr} (mg/g.min^{1/2})	R²	
La drêche brute	50	$y = 0,1613x + 6,1906$	7,74	6,1906	0,1613	0,9006	
	100	$y = 1,0224x + 4,9727$	15,802	4,9727	1,0224	0,9921	
CHA1	50	$y = 0,095x + 6,9127$	7,74	6,9127	0,095	0,8635	
	100	$y = 0,2177x + 12,839$	15,802	12,839	0,2177	0,9421	
CHA2	50	$y = 0,4707x + 7,3826$	12,312	7,3826	0,4707	0,9702	
	100	$y = 0,778x + 15,998$	24,007	15,998	0,778	0,9141	
CHA3	100	$y = 0,5191x + 29,041$	23,791	29,041	0,5191	0,9772	
	150	$y = 0,3061x + 20,576$	34,448	20,576	0,3061	0,9757	
Le charbon actif de Merck	200	$y = 0,1539x + 22,639$	24,702	22,639	0,1539	0,8975	
	300	$y = 0,1421x + 34,546$	36,327	36,327	0,1421	0,7662	

CHPITRE V : Partie Expérimentale

En appliquant le modèle pseudo premier ordre pour l'adsorption du Rouge Congo sur les cinq adsorbants, on trouve les quantités du Rouge Congo fixées par gramme de charbon à l'équilibre ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement. Donc, l'adsorption du Rouge Congo n'est pas une réaction du pseudo premier ordre. Par contre les coefficients de corrélation du pseudo deuxième ordre sont élevés allant de 0,99 à 1 pour les cinq adsorbants et les quantités adsorbées sont égales presque trouvées à l'équilibre. On peut conclure que ces systèmes suivent le modèle du pseudo deuxième ordre.

Les paramètres K_{mi} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. On remarque pour la majorité des systèmes, la valeur de K_{mi} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, on remarque aussi que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion générale

Cette étude a été consacrée à la valorisation d'un déchet végétal existant sur le territoire national en vue de l'élimination d'un colorant diazoïque tel que le Rouge Congo.

Avant d'entamer l'étude en vue de l'activation de la drêche, il nous a paru utile de faire des études préliminaire d'adsorption de corps étudié et de les comparer aux adsorbants naturels ou charbons actifs afin d'en connaître le potentiel d'adsorption.

Nous avons divisé notre étude en trois parties :

Au cours de la première partie de ce travail, nous avons montré que l'utilisation de la drêche à l'état brut dans l'élimination du Rouge Congo permet d'atteindre une capacité de fixation de l'ordre de 43,29 mg/g, cette valeur montre bien que la drêche brut révèle des propriétés intéressantes d'adsorption, ce qui nous encouragés à procéder à l'amélioration de ces propriétés par l'activation chimique.

La deuxième partie de cette étude a été consacrée à la préparation des charbons actifs par l'activation chimique avec un agent oxydant tel que l'acide sulfurique à différentes concentration massiques (10% ; 20% ;40%), et sa caractérisation par différentes méthodes, la première est la détermination de l'indice d'iode qui est un indicateur très important de la microporosité, les valeurs de l'indice d'iode pour la drêche brute 148,60 mg/g , la drêche activée l'acide sulfurique (40%) 437,85 mg/g , la valeur de 826 mg/g obtenu pour le charbon actif de Merck utilisé comme référence montre que notre charbon actif obtenu à partir de la drêche activée par l'acide sulfurique (40%) ayant une microporosité moyenne. La méthode de Boehm pour caractériser les groupements fonctionnels à la surface des charbons actifs a révélé une masse équivalente de groupements carboxyliques plus élevée dans les charbons actifs issus de la drêche due à la méthode d'activation imposée.

La troisième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du rouge Congo. Cette étude a montré que le charbon actif issu de la drêche activée est capable d'adsorber efficacement cette substance. La valeur d'adsorption la plus élevée est (117,65 mg/g) pour la drêche activée par l'acide sulfurique (40%) à pH égal 6,8.

CHPITRE V : Partie Expérimentale

Comparativement avec le charbon commercial de Merck, la performance du charbon actif préparé est supérieure puisque la capacité d'adsorption pour le Rouge Congo est de 117,65 mg/g et pour le charbon actif de Merck est de 112,36 mg/g.

Les résultats de la modélisation ont révélé une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir et moins bien pour le modèle de Freundlich.

L'étude cinétique a montré que la fixation du Rouge Congo par les différents adsorbants est possible avec une cinétique d'ordre 2.

Le pH a une influence importante sur le processus d'adsorption.

Les valeurs négatives de l'énergie libre montrent que le processus d'adsorption se fait avec des réactions spontanées.

Les valeurs de l'enthalpie sont relativement basse montrent que le processus d'adsorption est de nature physique.

La capacité maximale d'adsorption du charbon à base de la drêche pour ce polluant représentant une excellente valeur par rapport aux autres charbons actifs. Cet adsorbant est plus performant que le charbon actif commercial ;

Donc, la valorisation de ce déchet, qui est renouvelable, peut être étendue au traitement des eaux polluées afin de garder un environnement sain et viable dans la perspective d'une gestion durable des déchets.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de limoges, 02-2003.
- [2] Tarek A. Gad-Allah, Shigeru Kato, Shigeo Satokawa, Toshinori Kojima; Treatment of synthetic dyes wastewater utilizing a magnetically separable photocatalyst TiO₂/SiO₂/Fe₃O₄; Desalination 244 (2009) 1–11.
- [3] Ye-Zhong Zhang, Xia Xiang, Ping Mei, Jie Dai, Lin-Lin Zhang, Yi Liu, journal Spectrochimica Acta Part A 72 (2009) 907–914.
- [4] R.W.SABNIS; HANDBOOK OF ACID-BASE INDICATORS; page 91; ISBN: 13:978-0-8493-8218-5; Taylor & Francis Group; 2008.
- [5] K. Vijayaraghavan, SungWookWon, Yeoung-Sang Yun; Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust- and coal-based activated carbons; Journal of Hazardous Materials 167 (2009) 790–796.
- [6] R. S. Juang, F. C. Wu, R. L. Tseng, Environ. Technol., 18, 525. (1997)
- [7] N. M. Mamdouh, M. S. El-Geundi, J. Chem. Technol. Biotechnol., 50, 257. (1991).
- [8] A.P.NLACK et R.F.CHRISTMAN, Characteristics of colloid surface water, J.AM. Water works Assoc., 55:753 (1963).
- [9] A. P. BLACK et S.A. HANNAB., Measurement of low turbidities. J AM. Water works ASSOC, 57/90151965°.
- [10] M. BISWA, A. BISWAS. Desertification pergamon press, oxford (1990).
- [11] M.R. HEDYATULAH, Colorants Synthétiques, presse université de france, 1976.
- [12] Do, D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. *Imperial College Press*, London. (1998).
- [13] E. Zawlotzki Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé 'électro-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne –La –Valle, 2004.

Références bibliographiques

- [14] DUCLOS, La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte, Paris, 1989.
- [15] A. BENABDESSALEM, Cours d'écologie. USTHB, OPU. 1989.
- [16] XZ. LI et M. ZHANG, Source : Water Science Technologie, ISSN 0273-1223, GER/USA, DA. 1996, Vol 34, N°9, PP. 49-55. BIBL 11 Ref.
- [17] K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEK. Source: Chemische Technik, (Berlin DDR, 1994).
- [18] J. FRIPLAT. J. CHAUSSDON et A. DJELLI, Chimie Physique des phénomènes des surfaces : Application aux oxydes et aux silicates, Edition Masson et Cie 1971.
- [19] LOUIS ROBERT., Adsorption, J. 2730 (3-1989) .
- [20] C.H. GILLES. M. CEVAN, T.A. KHAWAS et SIW. SMITH, Chem. Soc , 3973 (1960).
- [21] Encyclopédie Universalis 2008/ Colorants
- [22] R. PERRIN, J. PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.
- [23] E.Z. GUIVARCH « Traitement des polluant organique en milieux 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**.
- [24] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, **1982**, p : 211-222.
- [25] J.D. ROBERTS, M.C. CHSERIO, « Chimie organique moderne », Interdiction, Paris, **1977**.
- [26] Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [27] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse , 2007

Références bibliographiques

- [28] Marc Clause. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2003
- [29] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département De Chimie, Université de L'U.S.T-ORAN.2004.
- [30] Bestani, B. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques, Thèse de doctorat. Département de chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2005.
- [31] D, Tondeur. 2002-2004. Combustion et capture de CO₂.
- [32] Reid, M.S. 1985. Ethylene in post-harvest technology, in A. Kadar (ed.) Postharvest Technology of Horticultural Crops. Oakland : University of California.
- [33] Baker, F.S., Miller C.E., Repik, A.J., and Tolles, E.D. 1992. Activated Carbon. *Kirk*
- [34] McCarty, L.B. 2002. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>).
- [35] Ashford, R.D. 1994. *Ashford's Dictionary of Industrial chemicals*. London. Wavelength
- [36] Cho, E.H., and Pitt, C.H. 1983. The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, *The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.*, New York, NY., 114-133.
- [37] Young, C.T. 1996. Nuts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 17: 521-579.
- [38] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [39] Lambiotte, A. 1942. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent# 2,289,917.
- [40] Von Blucher, H. and De Ruiter De. 1999. Process for producing granulated activate carbon. US Patent # 5,977,016.s
- [41] Teng, H. and Wang, S-C. 2000. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38: 817-824.

Références bibliographiques

- [42] Whittaker, M.P.M and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [43] Teng, C.L. and Wang F-S. 1999. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5,976,484.
- [44] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. 2000. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6,030,922.
- [45] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Materials*, B119 (2005) 189-194.
- [46] Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- [47] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [48] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [49] Laine, J. and Calafat, A. 1991. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 : 949-953.
- [50] Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. 2002. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. *Biomass and Bioenergy* 22 : 397-400.
- [51] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 30 : 1111-1118.
- [52] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. 2001. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809.
- [53] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. 2001. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6,225,256.
- [54] E. Demirbas a*, M. Kobya b, M.T. Sulak b, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, 2008. *Bioresource Technology* 99 , 5368–5373

Références bibliographiques

- [55] Mansooreh Soleimani, Tahereh Kaghazchi * Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste.2008, *Bioresource Technology* 99 , 5374–5383
- [56] Site web: http://www.biam2.org/www/sub_2714.htm
- [57] Site web: <http://www.perso.orange.fr/bruno-valentin/colorants.htm>
- [58] E. Soltes and T. Elder. *Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass*. CRC press, Boca Raton, FL. (1981).
- [59] C.E. Byrne and D.C. Nagle. *Carbon* 35, N°2, 267-273. (1997).
- [60] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Adv. Sci. & Tech*, Vol19, 8, 645-53. (2001).
- [61] Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).
- [62] Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University
- [63] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4166-4172.
- [64] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure & Appl. Chem*,57(1985),63.
- [65] Site web: http://www.champignons-passion.be/tach_34.htm
- [66] P. CHINGOMBE, B. SAHA, R. J. WAKEMAN, « Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-diclorophenoxy acetic acid and benazolin from water, *J. Colloid Interf. Sci.* 297, 2006, 434-442.
- [67] McKay, 1982 ; Wang, 1997
- [68] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).

Références bibliographiques

- [69] Dabrowski et coll., 2005.
- [70] (Radovic et coll., 2000).
- [71] Leon et coll., 1992.
- [72] (Villacanas et coll., 2006 ; Alvarez et coll., 2005 ; Daifullah et coll., 2003 ; Franz et coll., 2000 ; Li et coll., 2002 ; Nevskaia et coll., 2004 ; Salame, 2003).
- [73] (Moreno-Castilla, 2004).
- [74] (Nimali, 1996).
- [75] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon..
- [76] Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons Journal of Carbon Science Vol. 5, pp. 170-179.
- [77] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, *Angew. Chem. Int. Ed* 3 (1966) 669.
- [78] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62 (2000) 45–52.
- [79] Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University.
- [80] Louis Robert. Adsorption. *Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire*, J 2730.
- [81] Sun, L.M., Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques. *Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés*. J 2730. (2003).
- [82] - Giles, C. H.; Nakhwa, S. N. *J. Appl. Chem.* 1962, 12, 262-273
- [83] - Cooney, D.O., 1999 *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

Références bibliographiques

- [84] Slejko, F.L.1985. Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York
- [85] Suzuki, M. 1990. Adsorption Engineering, Elsevier, Amsterdam.
- [86] - Yunus.önal, kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, journal of Hazardous Materials B 137 (2006) 1719-1729.
- [87] - P. E. P. Barratt, L. G. Joyner, P.P. Halenda, J. M, Chem. Soc 73 (1951) 373-380.
- [88] - Y. S. HO, G. Mckay, Chem Eng J 70 (1998) 115-124.
- [89] - Y. S. Ho, G. Mckay, Process Biochem 34 (1999) 451-465.
- [90] - W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Cvil Eng. 89 (1963).
- [91] Selhan Karagoz a,*, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. Bioresource Technology 99 (2008) 6214–6222
- [92] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005
- [93] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, 2002.
- [94] Sips, R. J. *Chem. Phys.* 16, 490-495. (1948).
- [95] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [96] Site web: <http://www.chemical-engineering-design.com>
- [97] F.A. Batzias, D.K. Sidiras .Simulation of methylene blue adsorption by salts-treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials* 149 (2007) 8–17

Références bibliographiques

- [98] Sbah Elbariji a, Maria Elamine a, Habiba Eljazouli a, Hassan Kabli a, Abdellah Lacherai b, Abdallah Albourine a,* . Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application a l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9 (2006) 1314–1321.
- [99] P. Pengthamkeerati *, T. Satapanajaru, O. Singchan . Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 1149–1156
- [100]. J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, M.V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, M.A. Ferro-Garcia, *Colloid Interface Science*, vol. 1 (1997).
- [101]. M. Domingo-García, F. J. López-Garzón, M. Pérez-Mendoza, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 248, 116.
- [102] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.
- [103] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [104] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156.
- [105] Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [106] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*, No 9. N (2006).

ANNEXE

Annexe

Tableau V.4. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche brute.

	NaHCO ₃ (0.1 N)	Na ₂ CO ₃ (0.1 N)	NaOH (0.1 N)
Volume de base dosée (mL)	10	10	10
Volume de HCl titré (L)	0,00994	0,0097	0,00815
éqg de base qui na pas réagit	0,002982	0,00291	0,002445
éqg de base qui a réagit	1,8E-05	9E-05	0,000555
Les groupements fonctionnels	Acides carboxyliques	Lactones	phénols
Concentration des groupements (méqg/g) ; $m_{\text{charbon}}=0, 3\text{g}$	0,06	0,24	1,55

Tableau V.5. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H₂SO₄ (10%).

	NaHCO ₃ (0.1 N)	Na ₂ CO ₃ (0.1 N)	NaOH (0.1 N)
Volume de base dosée (mL)	10	10	10
Volume de HCl titré (L)	0,0086	0,00855	0,0074
éqg de base qui na pas réagit	0,00258	0,002565	0,00222
éqg de base qui a réagit	0,00042	0,000435	0,00078
Les groupements fonctionnels	Acides carboxyliques	Lactones	phénols
Concentration des groupements (méqg/g) ; $m_{\text{charbon}}=0, 3\text{g}$	1,4	0,05	1,15

Tableau V.6. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H₂SO₄ (20%).

	NaHCO ₃ (0.1 N)	Na ₂ CO ₃ (0.1 N)	NaOH (0.1 N)
Volume de base dosée (mL)	10	10	10
Volume de HCl titré (L)	0,00849	0,00822	0,00675
éqg de base qui na pas réagit	0,002547	0,002466	0,002025
éqg de base qui a réagit	0,000453	0,000534	0,000975
Les groupements fonctionnels	Acides carboxyliques	Lactones	phénols
Concentration des groupements (méqg/g) ; $m_{\text{charbon}}=0, 3\text{g}$	1,51	0,27	1,47

Tableau V.7. Détermination les groupements fonctionnels à la surface de la drêche activée par H₂SO₄ (40%).

	NaHCO ₃ (0.1 N)	Na ₂ CO ₃ (0.1 N)	NaOH (0.1 N)
Volume de base dosée (mL)	10	10	10
Volume de HCl titré (L)	0,00865	0,00758	0,00615
éqg de base qui na pas réagit	0,002595	0,002274	0,001845
éqg de base qui a réagit	0,000405	0,000726	0,001155
Les groupements fonctionnels	Acides carboxyliques	Lactones	phénols
Concentration des groupements (méqg/g) ; $m_{\text{charbon}}=0, 3\text{g}$	1,35	1,07	1,43

Annexe

Tableau V.8. Détermination des groupements fonctionnels à la surface de charbon actif de Merck

	NaHCO ₃ (0.1 N)	Na ₂ CO ₃ (0.1 N)	NaOH (0.1 N)
Volume de base dosée (mL)	10	10	10
Volume de HCl titré (L)	0,00988	0,00872	0,00755
éqg de base qui ne réagit pas	0,002964	0,002616	0,002265
éqg de base qui réagit	3,6E-05	0,000384	0,000735
Les groupements fonctionnels	Acides carboxyliques	Lactones	phénols
Concentration des groupements (meqg/g) ; $m_{\text{charbon}}=0,3\text{g}$	0,12	1,16	1,17

Tableau V.12. Etablissement de la courbe d'étalonnage du rouge Congo ($\lambda_{\text{max}}=497\text{nm}$).

N ^o	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Volume à pipeter (mL)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Ajouter jusqu'à (mL)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
[C] correspondante (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18
Absorbance (A)	0	0,089	0,179	0,280	0,358	0,451	0,561	0,632	0,725	0,806

Tableau V.13 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption Rouge Congo par la drêche brute ($C_0=50\text{mg/L}$).

$C_0(\text{mg/L})$	50	50	50	50	50	50
Temps(min)	30	60	120	180	240	360
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,306	0,224	0,169	0,154	0,146	0,181
C _{éq} (mg/L)	6,755	4,945	3,731	3,400	3,223	3,996
Taux d'élimination (%)	86,490	90,110	92,539	93,201	93,554	92,009

Tableau V.14 Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption Rouge Congo par la drêche brute

($C_0=100\text{mg/L}$).

Echantillon N ^o	1	2	3	4	5	6
$C_0(\text{mg/L})$	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	120	180	240	360
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,722	0,28	0,235	0,233	0,238	0,245
C _{éq} (mg/L)	15,938	6,181	5,188	5,143	5,254	5,408
Taux d'élimination (%)	84,06	93,82	94,81	94,86	94,75	94,59

Annexe

Tableau V.15 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA1 ($C_0 = 50$ mg/L).

C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50
Temps(min)	30	60	120	180	240	360
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,415	0,302	0,221	0,217	0,211	0,209
Céq(mg/L)	9,161	6,667	4,879	4,790	4,658	4,614
Taux d'élimination (%)	81,68	86,67	90,24	90,42	90,68	90,77

Tableau V.16 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA1 ($C_0 = 100$ mg/L).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
Temps (min)	30	60	120	180	240	360
facteur de dilution	10	10	1	1	1	1
Absorbance	0,139	0,109	0,873	0,868	0,835	0,843
Céq(mg/L)	30,684	24,062	19,272	19,161	18,433	18,609
Taux d'élimination (%)	69,32	75,94	80,73	80,84	81,57	81,39

Tableau V.17 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA2 ($C_0 = 50$ mg/L).

C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50
Temps (min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,189	0,141	0,087	0,085	0,082	0,091
Céq(mg/L)	4,172	3,113	1,921	1,876	1,810	2,009
Taux d'élimination (%)	91,656	93,775	96,159	96,247	96,380	95,982

Tableau V.18 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA2 ($C_0 = 100$ mg/L).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,536	0,364	0,252	0,237	0,242	0,24
Céq(mg/L)	11,832	8,035	5,563	5,232	5,342	5,298
Taux d'élimination (%)	88,168	91,965	94,437	94,768	94,658	94,702

Annexe

Tableau V.19 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA3

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
$C_0(\text{mg/L})$	100	100	100	100	100	100
Temps(min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,896	0,652	0,449	0,451	0,453	0,45
Céq(mg/L)	19,779	14,393	9,912	9,956	10,000	9,934
Taux d'élimination (%)	80,221	85,607	90,088	90,044	90,000	90,066

Tableau V.20 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le CHA3 ($C_0 = 150 \text{ mg/L}$).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
$C_0(\text{mg/L})$	150	150	150	150	150	150
Temps(min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution (FD)	10	10	1	1	1	1
Absorbance	0,169	0,127	0,983	0,979	0,967	0,969
Céq(mg/L)	37,307	28,035	21,700	21,611	21,347	21,391
Taux d'élimination (%)	75,129	81,310	85,533	85,592	85,769	85,740

Tableau V.21 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le charbon actif de Merck

($C_0 = 200 \text{ mg/L}$).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
$C_0(\text{mg/L})$	200	200	200	200	200	200
Temps(min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,642	0,402	0,336	0,276	0,281	0,284
Céq(mg/L)	14,172	8,874	7,417	6,093	6,203	6,269
Taux d'élimination (%)	92,914	95,563	96,291	96,954	96,898	96,865

Annexe

Tableau V.22 Effet du temps d'équilibre sur l'adsorption du rouge Congo par le charbon actif de Merck
($C_0 = 300$ mg/L).

Echantillon N°	1	2	3	4	5	6
C_0 (mg/L)	300	300	300	300	300	300
Temps(min)	30	60	120	180	240	300
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,949	0,487	0,385	0,29	0,288	0,294
Céq(mg/L)	20,949	10,751	8,499	6,402	6,358	6,490
Taux d'élimination (%)	93,017	96,416	97,167	97,866	97,881	97,837

Tableau V.23 Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par drêche brute($t = 2h$).

masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4
masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16
C_0 (mg/L)	50	50	50	50	50	50
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,676	0,193	0,14	0,108	0,089	0,08
Céq(mg/L)	14,923	4,260	3,091	2,384	1,965	1,766
Taux d'élimination(%)	70,155	91,479	93,819	95,232	96,071	96,468

Tableau V.24 Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1($t = 2h$).

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
masse de l'adsorbant (g)	0,05	0,1	0,15	0,2	0,3	0,4
masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16
Absorbance	0,692	0,472	0,407	0,403	0,404	0,397
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Céq(mg/L)	15,276	10,419	8,985	8,896	8,918	8,764
Taux d'élimination (%)	84,724	89,581	91,015	91,104	91,082	91,236

Annexe

Tableau V.25 Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2 ($t=2h$).

masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,382	0,21	0,207	0,203	0,191	0,185
C_{eq} (mg/L)	8,433	4,636	4,570	4,481	4,216	4,084
Taux d'élimination (%)	91,567	95,364	95,430	95,519	95,784	95,916

Tableau V.26 Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3 ($t=2h$).

masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16
C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
Absorbance	0,682	0,45	0,443	0,438	0,432	0,429
C_{eq} (mg/L)	15,055	9,934	9,779	9,669	9,536	9,470
Taux d'élimination (%)	84,945	90,066	90,221	90,331	90,464	90,530

Tableau V.27 Etude l'effet de la dose de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck ($t = 3h$).

masse de l'adsorbant (g/L)	2	4	6	8	12	16
C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200
facteur de dilution (FD)	10	1	1	1	1	1
Absorbance	0,228	0,318	0,184	0,148	0,12	0,104
C_{eq} (mg/L)	50,331	7,020	4,062	3,267	2,649	2,296
Taux d'élimination (%)	74,834	96,490	97,969	98,366	98,675	98,852

Annexe

Tableau V.28 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute
(Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;V=600tr/ min)

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
PH	2	4	6,8	8	10	12
Absorbance	0,088	0,119	0,09	0,07	0,15	0,16
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	1,94	2,62	1,87	1,58	3,31	3,48
Taux d'élimination (%)	98,06	97,37	98,12	98,41	96,69	96,51

Tableau V.29 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA1

(Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;V=600tr/ min)

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
PH	2	4	6,8	8	10	12
Absorbance	0,521	0,619	0,438	0,382	0,394	0,567
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	11,50	13,66	9,67	8,43	8,70	12,52
Taux d'élimination (%)	88,50	86,34	90,33	91,57	91,30	87,48

Tableau V.30 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA2

(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;V=600tr/ min)

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
PH	2	4	6,8	8	10	12
Absorbance	0,217	0,282	0,197	0,21	0,222	0,291
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	4,79	6,23	4,35	4,64	4,90	6,42
Taux d'élimination (%)	95,21	93,77	95,65	95,36	95,10	93,58

Annexe

Tableau V.31 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA3

(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ; V =600tr/ min)

C_0 (mg/L)	100	100	100	100	100	100
PH	2	4	6,8	8	10	12
Absorbance	0,256	0,420	0,243	0,253	0,271	0,412
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	5,65	9,27	5,36	5,58	5,98	9,09
Taux d'élimination(%)	94,349	90,728	94,636	94,415	94,018	90,905

Tableau V.32 Etude de l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck (Dose =8g/L ; t_{eq} =3h ; V =600tr/ min)

C_0 (mg/L)	200	200	200	200	200	200
PH	2	4	6,8	8	10	12
Absorbance	0,357	0,193	0,108	0,219	0,316	0,318
facteur de dilution (FD)	1	1	1	1	1	1
C_{eq} (mg/L)	7,881	4,260	2,384	4,834	6,976	7,020
Taux d'élimination(%)	96,060	97,870	98,808	97,583	96,512	96,490

Tableau V.33 Etude de l'effet du température sur l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute (Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;pH=8 ; V =600tr/ min)

T (C°)	25	30	40
T (K)	298	303	313
C_0 (mg/L)	50	50	50
Abs	0,127	0,16	0,211
C_{eq} (mg/L)	2,80	3,53	4,66
Taux d'élimination(%)	94,392	92,935	90,684

Annexe

Tableau V.34 Etude de l'effet du température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA1
(Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;pH=8 ;V=600tr/ min)

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
C ₀ (mg/L)	100	100	100
Abs	0,248	0,307	0,482
C _{eq} (mg/L)	5,47	6,78	10,64
Taux d'élimination(%)	94,525	93,222	89,359

Tableau V.35 Etude de l'effet du température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA2
(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min)

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
C ₀ (mg/L)	100	100	100
Abs	0,182	0,238	0,293
C _{eq} (mg/L)	4,02	5,25	6,47
Taux d'élimination(%)	95,982	94,746	93,532

Tableau V.36 Etude de l'effet du température sur l'adsorption du Rouge Congo par CHA3
(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min)

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
C ₀ (mg/L)	100	100	100
Abs	0,24	0,357	0,462
C _{eq} (mg/L)	5,30	7,88	10,20
Taux d'élimination(%)	94,702	92,119	89,801

Tableau V.37 Etude de l'effet du température sur l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck
(Dose =8g/L ; t_{eq} =3h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min)

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
C ₀ (mg/L)	200	200	200
Abs	0,167	0,132	0,108
C _{eq} (mg/L)	3,69	2,91	2,38
Taux d'élimination(%)	98,157	98,543	98,808

Annexe

Tableau V.38 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par la drêche brute
(Dose = 6g/L ; t_{eq} = 2h ; pH=8 ; V=600tr/ min).

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
$T^{-1} * 10^{+3}$ (K ⁻¹)	3,356	3,3	3,195
C_0 (mg/L)	50	50	50
Abs	0,127	0,16	0,211
C_{eq} (mg/L)	2,80	3,53	4,66
Taux d'élimination(%)	94,393	92,936	90,684
K_d	16,835	13,156	9,735
$Ln(K_d)$	2,823	2,577	2,276
ΔS (KJ/ mole)	-0,070	-0,070	-0,070
ΔH (KJ/ mole)	-27,716	-27,716	-27,716
ΔG (KJ/ mole)	-6,995	-6,492	-5,922

Tableau V.39 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA1
(Dose = 6g/L ; t_{eq} = 2h ; pH=8 ; V=600tr/ min).

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
$T^{-1} * 10^{+3}$ (K ⁻¹)	3,356	3,3	3,195
C_0 (mg/L)	100	100	100
Abs	0,248	0,307	0,482
C_{eq} (mg/L)	5,47	6,78	10,64
Taux d'élimination(%)	94,525	93,223	89,360
K_d	17,266	13,756	8,398
$Ln(K_d)$	2,849	2,621	2,128
ΔS (KJ/ mole)	-0,102	-0,102	-0,102
ΔH (KJ/ mole)	-37,455	-37,455	-37,455
ΔG (KJ/ mole)	-7,058	-6,604	-5,538

Annexe

Tableau V.40 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA2
(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
$T^{-1} * 10^{+3} (K^{-1})$	3,356	3,3	3,195
C_0 (mg/L)	100	100	100
Abs	0,182	0,238	0,293
Ceq(mg/L)	4,02	5,25	6,47
Taux d'élimination(%)	95,982	94,746	93,532
K_d	23,890	18,034	14,461
$Ln(K_d)$	3,173	2,892	2,671
ΔS (KJ/ mole)	-0,057	-0,057	-0,057
ΔH (KJ/ mole)	-24,841	-24,841	-24,841
ΔG (KJ/ mole)	-7,862	-7,286	-6,952

Tableau V.41 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par CHA3
(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
$T^{-1} * 10^{+3} (K^{-1})$	3,356	3,3	3,195
C_0 (mg/L)	100	100	100
Abs	0,24	0,357	0,462
Ceq(mg/L)	5,30	7,88	10,20
Taux d'élimination(%)	94,702	92,119	89,801
K_d	17,875	11,689	8,805
$Ln(K_d)$	2,883	2,459	2,175
ΔS (KJ/ mole)	-0,093	-0,093	-0,093
ΔH (KJ/ mole)	-34,750	-34,750	-34,750
ΔG (KJ/ mole)	-7,144	-6,194	-5,661

Tableau V.42 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du rouge Congo par le charbon actif de Merck
(Dose =8g/L ; t_{eq} =3h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

T(C°)	25	30	40
T(K)	298	303	313
$T^{-1} * 10^{+3} (K^{-1})$	3,356	3,3	3,195
C_0 (mg/L)	200	200	200
Abs	0,167	0,132	0,108
Ceq(mg/L)	3,69	2,91	2,38
Taux d'élimination(%)	98,157	98,543	98,808
K_d	53,251	67,636	82,889
$Ln(K_d)$	3,975	4,214	4,418
ΔS (KJ/ mole)	0,107	0,107	0,107
ΔH (KJ/ mole)	-21,983	-21,983	-21,983
ΔG (KJ/ mole)	-9,848	-10,616	-11,496

Annexe

Tableau .V.44 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute

(Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;pH=8 ;V=600tr/ min).

N°	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq}	x/m	$C_{eq}/(x/m)$ (g/L)	$Ln(C_{eq})$	$Ln(x/m)$
1	50	1	0,162	3,58	7,74	0,46	1,27	2,05
2	100	1	0,235	5,19	15,80	0,33	1,65	2,76
3	150	10	0,153	33,77	19,37	1,74	3,52	2,96
4	200	10	0,237	52,32	24,61	2,13	3,96	3,20
5	300	10	0,528	116,56	30,57	3,81	4,76	3,42
6	400	10	0,864	190,73	34,88	5,47	5,25	3,55
7	500	20	0,65	286,98	35,50	8,08	5,66	3,57
8	600	20	0,839	370,42	38,26	9,68	5,91	3,64
9	800	25	0,996	549,67	41,72	13,17	6,31	3,73
10	900	50	0,588	649,01	41,83	15,51	6,48	3,73

Tableau .V.45 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA1

(Dose =6g/L ; t_{eq} =2h ;pH=8 ;V=600tr/ min).

N°	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq}	x/m	$C_{eq}/(x/m)$ (g/L)	$Ln(C_{eq})$	$Ln(x/m)$
1	100	1	0,258	5,695	15,717	0,362	1,740	2,755
2	200	10	0,127	28,035	28,661	0,978	3,333	3,356
3	300	10	0,379	83,664	36,056	2,320	4,427	3,585
4	400	20	0,310	136,865	43,856	3,121	4,919	3,781
5	500	20	0,449	198,234	50,294	3,941	5,289	3,918
6	600	25	0,492	271,523	54,746	4,960	5,604	4,003
7	800	25	0,810	447,020	58,830	7,598	6,103	4,075
8	1000	50	0,582	642,384	59,603	10,778	6,465	4,088

Annexe

Tableau .V.46 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA2

(Dose =4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

N°	$C_0(mg/L)$	FD	A	C_{eq}	x/m	$C_{eq}/(x/m)$ (g/L)	$Ln(C_{eq})$	$Ln(x/m)$
1	100	1	0,209	4,614	23,847	0,193	1,529	3,172
2	200	10	0,128	28,256	42,936	0,658	3,341	3,760
3	400	10	0,713	157,395	60,651	2,595	5,059	4,105
4	600	20	0,721	318,322	70,419	4,520	5,763	4,254
5	700	20	0,894	394,702	76,325	5,171	5,978	4,335
6	800	50	0,438	483,444	79,139	6,109	6,181	4,371
7	1000	50	0,611	674,393	81,402	8,285	6,514	4,399
8	1200	50	0,784	865,342	83,664	10,343	6,763	4,427

Tableau .V.47 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par CHA3

(Dose

=4g/L ; t_{eq} =2h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

N°	$C_0(mg/L)$	FD	A	C_{eq}	x/m	$C_{eq}/(x/m)$ (g/L)	$Ln(C_{eq})$	$Ln(x/m)$
1	100	1	0,240	5,298	23,675	0,224	1,667	3,164
2	200	1	0,986	21,766	44,558	0,488	3,080	3,797
3	400	10	0,397	87,638	78,091	1,122	4,473	4,358
4	600	10	0,998	220,375	94,906	2,322	5,395	4,553
5	700	100	0,131	288,940	102,765	2,812	5,666	4,632
6	800	100	0,167	368,278	107,930	3,412	5,909	4,681
7	1000	100	0,250	552,406	111,898	4,937	6,314	4,718
8	1200	100	0,340	750,552	112,362	6,680	6,621	4,722

Annexe

Tableau .V.48 : Résultats d'isothermes d'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck
(Dose =8g/L ; t_{eq} =3h ;pH=6,8 ;V=600tr/ min).

N°	C_0 (mg/L)	FD	A	Céq	x/m	Céq/ (x/m) (g/L)	Ln(Ceq)	Ln(x/m)
1	200	1	0,108	2,384	24,702	0,097	0,869	3,207
2	400	1	0,651	14,371	48,204	0,298	2,665	3,875
3	600	1	0,969	21,391	72,326	0,296	3,063	4,281
4	800	10	0,305	67,329	91,584	0,735	4,210	4,517
5	1000	10	0,775	171,082	103,615	1,651	5,142	4,641
6	1200	100	0,163	359,823	105,022	3,426	5,886	4,654
7	1400	100	0,235	518,764	110,155	4,709	6,251	4,702

Tableau V.50. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par la drêche brute
($C_0=50$ mg/L ; $t=2$ h ;dose=6g/L ; PH=8 ;V= 600 tr/ min)

N°	t (min)	t/2	FD	A	Céq	t/ (x/m)	x/m	Ln(Qe-Qt)
1	5	2,24	1	0,525	11,59	0,78	6,40	0,29
2	10	3,16	1	0,464	10,24	1,51	6,63	0,11
3	20	4,47	1	0,401	8,85	2,92	6,86	-0,13
4	30	5,48	1	0,306	6,75	4,16	7,21	-0,64
5	45	6,71	1	0,219	4,83	5,98	7,53	-1,56
6	60	7,75	1	0,203	4,48	7,91	7,6	-1,89
7	90	9,49	1	0,177	3,91	11,72	7,68	-2,90
8	120	10,95	1	0,162	3,58	15,51	7,74	/

Annexe

Tableau V.51. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par la drèche brute

($C_0=100$ mg/L ; $t=2h$; dose=6g/L ; PH=8 ; $V= 600$ tr/min)

N°	t (min)	$t'/2$	FD	A	$C_{\text{éq}}$	$t/(x/m)$	x/m	$\text{Ln}(Q_e-Q_t)$
1	5	2,236	10	0,269	59,382	0,739	6,770	2,201
2	10	3,162	10	0,227	50,110	1,203	8,315	2,013
3	20	4,472	10	0,191	42,163	2,075	9,639	1,819
4	30	5,477	10	0,158	34,879	2,764	10,854	1,599
5	45	6,708	10	0,128	28,256	3,763	11,957	1,347
6	60	7,746	1	0,970	21,413	4,581	13,098	0,995
7	90	9,487	1	0,531	11,722	6,117	14,713	0,085
8	120	10,954	1	0,235	5,188	7,594	15,802	/

Tableau V.52. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1

($C_0=50$ mg/L ; $t=2h$; dose=6g/L ; PH=8 ; $V= 600$ tr/min)

N°	t (min)	$t'/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\text{Ln}(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	50	1	0,322	7,108	7,149	2,10	-0,24
2	30	5,48	50	1	0,2	4,415	7,597	3,95	-1,09
3	60	7,75	50	1	0,178	3,929	7,678	7,81	-1,37
4	90	9,49	50	1	0,152	3,355	7,774	11,58	-1,84
5	120	10,95	50	1	0,109	2,406	7,932	15,13	/

Annexe

Tableau V.53. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA1

($C_0=100$ mg/L ; $t=2h$; dose=6g/L ; PH=8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t'/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\text{Ln}(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	100	1	0,783	17,285	13,786	1,09	0,37
2	30	5,48	100	1	0,725	16,004	13,999	2,14	0,21
3	60	7,75	100	1	0,649	14,327	14,279	4,20	-0,03
4	90	9,49	100	1	0,437	9,647	15,059	5,98	-1,69
5	120	10,95	100	1	0,387	8,543	15,243	7,87	/

Tableau V.54. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2

($C_0=50$ mg/L ; $t=2h$; dose=4g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t'/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\text{Ln}(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	50	1	0,646	14,260	8,935	1,68	1,217
2	30	5,48	50	1	0,412	9,095	10,226	2,93	0,735
3	60	7,75	50	1	0,254	5,607	11,098	5,41	0,194
4	90	9,49	50	1	0,089	1,965	12,009	7,49	-1,192
5	120	10,95	50	1	0,034	0,751	12,312	9,75	/

Tableau V.55. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA2

($C_0=100$ mg/L ; $t=2h$; dose=4g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t'/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	$C_{\text{éq}}$ (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\text{Ln}(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	100	10	0,124	27,373	18,157	0,83	1,766
2	30	5,48	100	1	0,719	15,872	21,032	1,43	1,090
3	60	7,75	100	1	0,441	9,735	22,566	2,66	0,364
4	90	9,49	100	1	0,284	6,269	23,433	3,84	-0,555
5	120	10,95	100	1	0,18	3,974	24,007	5,00	/

Annexe

Tableau V.56. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3
($C_0=100$ mg/L ; $t=2h$; dose=4g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\ln(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	100	1	0,595	13,135	21,716	0,69	0,730
2	30	5,48	100	1	0,489	10,795	22,301	1,35	0,399
3	60	7,75	100	1	0,387	8,543	22,864	2,62	-0,076
4	90	9,49	100	1	0,236	5,210	23,698	3,80	-2,366
5	120	10,95	100	1	0,219	4,834	23,791	5,04	/

Tableau V.57. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par CHA3
($C_0=150$ mg/L ; $t=2h$; dose=4g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\ln(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	150	10	0,118	26,049	30,988	0,48	1,241
2	30	5,48	150	10	0,102	22,517	31,871	0,94	0,947
3	60	7,75	150	1	0,804	17,748	33,063	1,81	0,326
4	90	9,49	150	1	0,576	12,715	34,321	2,62	-2,064
5	120	10,95	150	1	0,553	12,208	34,448	3,48	/

Tableau V.58. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck
($C_0=200$ mg/L ; $t=3h$; dose=8 g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min).

N°	t (min)	$t/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\ln(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	200	1	0,733	16,181	22,977	0,65	0,545
2	30	5,48	200	1	0,448	9,890	23,764	1,26	-0,064
3	60	7,75	200	1	0,392	8,653	23,918	2,51	-0,244
4	120	10,95	200	1	0,284	6,269	24,216	4,96	-0,722
5	180	13,42	200	1	0,108	2,384	24,702	7,29	/

Tableau V.59. Etude cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par le charbon actif de Merck
($C_0=300$ mg/L ; $t=3h$; dose=8 g/L ; PH=6,8 ; $V= 600$ tr/ min)

N°	t (min)	$t/2$	C_0 (mg/L)	FD	A	C_{eq} (mg/L)	x/m (mg/g)	$t/(x/m)$	$\ln(Q_e-Q_t)$
1	15	3,87	300	10	0,1024	22,605	34,674	0,43	0,503
2	30	5,48	300	1	0,644	14,216	35,723	0,84	-0,504
3	60	7,75	300	1	0,616	13,598	35,800	1,68	-0,640
4	120	10,95	300	1	0,509	11,236	36,095	3,32	-1,462
5	180	13,42	300	1	0,425	9,382	36,327	4,95	/