



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPEREUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES



N° d'ordre : M2...../GPE/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option: Génie de procédés l'environnement

Thème

Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir EriochromeT par charbon actif

Présenté par:

DENDEN Rania

CHIBANI Asma

Soutenue le/....../2021 devant le jury composé :

Président :Amine KHELIFA Grade : Pr Université de Mostaganem

Examineur :A. DRIUCHE Grade : MCA Université de Mostaganem

Examineur : M.C. TERKHI Grade : MCA Université de Mostaganem

Examineur : N. HADDOU Grade : MCB Université de Mostaganem

Encadreur :Z.MEKIBES Grade : MCB Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciements

*Au nom d'Allah le Tout Miséricordieux, Bénédiction et salut soient sur notre prophète
Mohamed.*

*Tout d'abord, Ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir la lumière sans l'aide
et l'encadrement de M^{me} Z. MEKIBES, nous la remercions pour la qualité de son
encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre
préparation de ce mémoire.*

Nous remercions aussi *Mr M.B.BENZEKRI* qui nous a soutenus et de nous a guidé durant toute
la période de notre travail, sa sincérité, sa patience et ses conseils nous ont permis de réaliser
ce travail

Nous remercions très vivement les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer le présent
travail :

Professeur Amine KHELIFA d'avoir accepté et honorer la présidence du jury de cette
soutenance

Docteur M.C. TERKHI d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Docteur A.DRIOUCHE d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre
travail.

Docteur N.HADDOU d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

*Nos remerciements s'adressent également à tout le personnel du laboratoire SEA2M pour
leur disponibilité et leur aide*

*A toutes les professeurs des génies des procédés pour la patience dont ils ont su faire preuve
malgré leurs charges professionnelles.*

A tous(es) nos camarades de promotion 2020/2021

Dédicaces

A Mon père, que d'Allah le garde pour moi, qu'il peut être fier et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie.

A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années d'études, qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A mes grands-parents, à mes frères et à tous (es) ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail, ils m'ont chaleureusement soutenu et encouragé tout au long de mon parcours d'étude.

A ma famille, mes proches et mes amis(es) qui m'ont donné de l'espoir, de la volonté et le courage

DENDEN RANIA

Je dédie ce modeste travail:

A mon très cher père, l'homme de ma vie celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager et me motiver durant mon parcours scolaire. Puisse Dieu, le tout puissant, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A ma très chère mère, la lumière de mes jours, ma source de la vie quoi que je fasse ou je dise je ne saurais point de te remercier comme il se doit tu as été ma source de force. Je te remercie pour tout le soutien et l'amour que tu me portes depuis mon enfance. Que Dieu leur procure la bonne santé et la longue vie.

A mes deux grands frères, merci énormément pour vos soutiens qui m'ont poussé vers le succès vous êtes toujours les plus importants dans ma vie.

A tous les membres de ma famille, mes amis et tous ceux qui m'aiment.

CHIBANI Asma

Résumé

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T (NET) par le charbon actif préparé au laboratoire. Afin de clarifier le processus de fixation de ce produit, des expériences en batch ont été réalisées pour étudier l'effet des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tel que : le temps d'équilibre, le pH, la dose de l'adsorbant, la température et la concentration initiale du colorant. Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T (NET) par le charbon actif préparé dépend du temps d'équilibre à 120 min, du pH 2,12 de la solution et de la dose qui est de 8 g.L⁻¹. Pour décrire l'équilibre d'adsorption, les données expérimentales ont été illustrées par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. L'équilibre est parfaitement décrit par les modèles de Langmuir et Temkin avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97. La quantité maximale retenue du Noir Eriochrome T (NET) est de 277,8 mg.g⁻¹. Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° indiquent que la réaction d'adsorption est spontanée et endothermique.

Mots clés : Noir Eriochrome T (NET), charbon actif, Isotherme, mode discontinu, mode batch, colorants.

Abstract

In this work, we were interested in the adsorption of azo dye Eriochrome Black T (EBT) by activated carbon. In order to clarify the adsorption process, batch experiments were carried out to study the effect of operating parameters on the adsorption process such as: equilibrium time, pH, adsorbent dose, temperature and initial dye concentration was studied. The experimental results showed that the adsorption of the azo dye Black Eriochrome T (EBT) by activated carbon depends on the equilibrium time at 120 min, the pH is 5.32 of the solution and the dose is 8 g.L⁻¹. To describe the adsorption equilibrium, the experimental data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Temkin models. The equilibrium is perfectly described by the Langmuir and Temkin models with correlation coefficients greater than 0.97. The maximum retained amount of Eriochrome Black T (EBT) is 277.8 mg.g⁻¹. The values of the thermodynamic parameters ΔG° , ΔH° and ΔS° indicate that the adsorption reaction is spontaneous and endothermic.

Keywords: Black Eriochrome T (EBT), Activated Carbon, Isotherm, Batch mode, Dyes.

ملخص

في هذا العمل ، كنا مهتمين بامتصاص أسود إريكروم تيبواسطة الكربون المنشط. من أجل توضيح عملية الامتزاز ، أجريت تجارب على دفعات لدراسة تأثير معاملات التشغيل على عملية الامتزاز مثل: زمن التوازن ، ودرجة الحموضة ، وجرعة الممتزات ، ودرجة الحرارة والتركيز الأولي للصبغة. أظهرت النتائج التجريبية أن امتصاص صبغة أسود إريكروم تيبالكربون المنشط يعتمد على زمن التوازن عند 120 دقيقة ، ودرجة الحموضة 5.32 من المحلول والجرعة 8 جم / لتر. لوصف توازن الامتزاز ، تم تحليل البيانات التجريبية بواسطة نماذج لانجموير ، وفرندلش وتيمكينم وصف التوازن بشكل مثالي بواسطة نماذج لانجموير وتيمكينم مع معاملات الارتباط أكبر من 0.97. الحد الأقصى للكمية المحتجزة من أسود إريكروم تيهو 277.8 مجم / جرام. تشير قيم المعلمات الديناميكية الحرارية ΔG° و H° و S° إلى أن تفاعل الامتزاز تلقائي وممتص للحرارة.

الكلمات المفتاحية: أسود إريكروم تي ، الكربون المنشط ، متساوي الحرارة ، وضع الدفعات ، الأصباغ.

Résumé	
Abstract	
ملخص	
Introduction générale	5
I. Introduction	7
I.1. Adsorption.....	7
I.1.1. Différent Type d'adsorption	7
I.1.2. Facteurs influençant d'adsorption.....	8
I.1.3. Isothermes d'adsorption [15]	9
I.1.4. Modélisation de l'adsorption	10
I.1.5. Les modèles cinétiques d'adsorption	12
I.1.6. Grandeurs thermodynamiques.....	13
I.2. Généralité sur le charbon actif	13
I.2.1. Définition.....	14
I.2.2. Différents types de charbon actif	14
II. Les colorants	16
II.1. Généralité sur les colorants	16
II.2. Classification des colorants	16
II.2.1. Classification chimique	16
II.2.2. Classification tinctoriale	17
II.3. La toxicité des colorants	17
II.4. Noir Eriochrome T	17
II. Partie Expérimentale	19
III.1. Introduction	19
III.2. Produits et matériels utilisés	19
III.3. Noir Eriochrome T	19
III.4. La courbe d'étalonnage	19
III.5. Caractérisation du charbon actif	20
III.5.1. Indice d'iode.....	20
III.5.2. Méthode de Boehm.....	22
III.5.3. Caractérisation chimique du charbon actif (pH_{pcz}).....	23
III.6. l'adsorption du Noir Eriochrome T (NET).....	24
III.6.1. Effet du temps d'adsorption.....	24

III.6.2. Effet de la dose d'adsorbant.....	25
III.6.3. L'effet du pH.....	26
III.6.4. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	27
III.6.5. Etude de la cinétique d'adsorption du NET.....	30
III.6.6. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption.....	33
Conclusion générale.....	36
Références.....	36

Liste des Figures

Figure I.1: Les quatre types d'isothermes	13
Figure I.2: Présente le charbon actif (CA) en poudre	18
Figure I.3: Présente le charbon actif (CA) en Grain	18
Figure II.1: Structure chimique du noir eriochrome T	21
Figure III.1 : Courbe d'étalonnage du noir eriochrome T	24
Figure III.2 : Représentation de pH_{pcz} du carbon actif	27
Figure III.3 : Cinétique d'adsorption du NET sur le carbon actif	28
Figure III.4 : Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose	29
Figure III.5 : Evolution du taux d'élimination en fonction du pH	30
Figure III.6 : Isotherme d'adsorption du NET sur charbon actif	31
Figure III.7 : Représentation linéaire de modelé de Langmuir du NETsur charbon actif.....	32
Figure III.8 : Représentation linéaire du modèle de freundlich de l'adsorption du NET sur le charbon actif	33
Figure III.9 : Représentation linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du NET sur le charbon actif	33
Figure III.10 : représentation graphique de modelé cinétique de NET (Pseudo premier ordre)	35
Figure III.11 : représentation graphique de modelé cinétique de NET (Pseudo deuxième ordre)	35
Figure III.12 : représentation graphique de modelé cinétique intra particulaire pour l'adsorption du NET	36
Figure III.14 : Evaluation du taux d'élimination en fonction des températures	38
Figure III.15 Evaluation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du NET par charbon actif	38

Liste des Tableau

Tableau I.1: Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	12
Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes	20
Tableau III.1: Caractéristiques physico-chimiques du Noir eriochrome T	23
Tableau III.2 : Résultats de la courbe d'étalonnageLes résultats de Dosage	24
Tableau III.3 : Les quatres groupement fonctionnel	26
Tableau III.4 : Les valeurs du pH_{PCZ} de charbon actif	27
Tableau III.5: Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du NET (50 mg/L, 100 mg/L) ...	28
Tableau III.6: Effet de la dose sur l'adsorption.....	29
Tableau III.7 : Effet du pH sur l'adsorption du NET	30
Tableau III.8: Constante Langmuir, Freundlich et Temkin de NET	34
Tableau III.9 : Valeurs du test cinétique d'adsorption de NET par charbon actif (100 mg/L) ...	34
Tableau III.10 : valeurs des modèles cinétique d'adsorption du Noir eriochrome T par charbon actif	36
Tableau III.11 : Effet de la température sur l'adsorption NET	37
Tableau III.12 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du NET par charbon actif	38

Introduction générale

L'eau est une source de la vie sur la terre sa préservation est indiscutable, mais vu l'évolution démographique et technologique, diverses activités humaines, industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. A titre d'exemple, les colorants synthétiques utilisés en industrie textile sont déversés directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace qui touche l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années et plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est le procédé le plus employé [1], c'est la méthode la plus favorable à l'élimination des colorants, elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [2].

Le charbon actif commercial est principalement l'adsorbant le plus utilisé pour le processus d'adsorption grâce à son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique. Sa nature coûteuse a également motivé les chercheurs à trouver d'autres adsorbants [3].

Le traitement des rejets industriels contenant ce type de colorant s'avère d'un grand intérêt. Une large variété de techniques physiques, chimiques et biologiques a été développée et testée dans le traitement des effluents chargés en colorants [4].

L'objectif de cette étude est l'adsorption du noir eriochrome T sur charbon actif préparé. Le présent travail est divisé en trois chapitres :

- Dans le premier chapitre traite les phénomènes d'adsorption et des généralités sur le charbon actif préparé ;
- Le deuxième chapitre nous donnons quelques rappels sur les colorants ;
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du noir eriochrome T sur le charbon actif utilisé.

Chapitre
I : *L'adsorption et
charbon actif*

I. Introduction

L'adsorption est un processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide. La phase constituée des molécules adsorbées est appelée « soluté » ou « adsorbat » et le solide est nommé « adsorbant ». La surface du solide comprend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant[5].

I.1. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide).

I.1.1. Différent Type d'adsorption

Le Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mise en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique[6, 7].

I.1.1.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur Plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [8]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (Adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) [9]. La physisorption est rapide et Réversible.

I.1.1.2. L'adsorption chimique

Elle résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant [10]. La chimisorption est donc complète lorsque tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques spécifiques. La chimisorption est généralement irréversible et engendre une couche monomoléculaire [9]. Elle génère de fortes énergies d'adsorption de l'ordre de 200kJ/mol et elle est favorisée par les températures élevées

La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du (tableau I.1):

Tableau I.1 :Les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique[11].

<i>Propriétés</i>	<i>Adsorption physique</i>	<i>Adsorption chimique</i>
Énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mol	10 à 100 kcal/mol
Température	Basse	élevé
Nature de liaison	Physique	chimique
Énergie d'activation	non appréciable	importante
Cinétique	très rapide	lente
État de surface	formation de multicouches	Formation d'une monochouche
Désorption	plus ou moins parfaite	difficile

I.1.2.Facteurs influençant d'adsorption

Le phénomène d'adsorption liquide-solide s'effectue selon un partage du soluté entre l'adsorbant et la solution, et dépend donc des caractéristiques des trois composantes du système (adsorbat, adsorbant, solution), dans lequel le solvant (l'eau en général) et le soluté entrent en compétition les conditions (pH, la température) sont les facteurs majeurs qui influencent et gouvernent les propriétés d'adsorption [11].

I.1.2.1. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [12].Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qui influent sur leur adsorption. Les propriétés électrocinétiques d'un matériau dépendent également du pH. Ainsi, pour des pH acides, le matériau se charge positivement et dans ce cas, l'adsorption d'une substance anionique devient facile. Au contraire, en milieu basique le solide se charge négativement ce qui favorise la fixation des espèces cationiques.

I.1.2.2. Influence de la température sur l'adsorption

Les processus de l'adsorption qui ne se compliquent pas par des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption [13, 14].

I.1.3. Isothermes d'adsorption [15]

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Plusieurs auteurs, dont Giles et al. [16], ont proposé une classification, des isothermes de sorption, basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les études de Limousinet al [17] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.1):

- La forme H, dite de « haute affinité »,
- La forme L, dite de « Langmuir »,
- La forme C, dite de « partition constante »,
- La forme S, dite « sigmoïdale ».

Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas d'un soluté exhibant une forte affinité pour le solide.

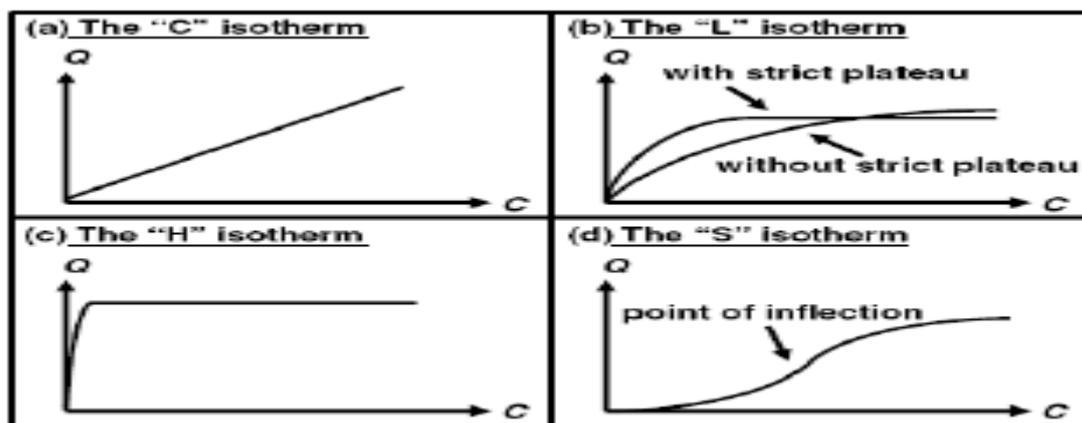


Figure I.1 : Les quatre types d'isothermes

I.1.3.1. Isothermes de type L

Les isothermes de la classe L, à faible concentration de l'adsorbat en solution, présentent une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. La forme convexe de l'isotherme suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e (la concentration restante à l'équilibre) tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

I.1.3.2. Isothermes de type H

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

L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères forées à partir des molécules de soluté [16].

I.1.3.3. Isothermes de type C

La forme « C » est une droite passant par l'origine, ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ce type d'isotherme est obtenu lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture de l'adsorbat en ouvrant des pores. Ce qui conduit à la création de sites au cours de l'adsorption.

I.1.3.4. Isothermes de type S

Les isothermes de cette classe H présentent, à faibles concentrations, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent ultérieurement l'adsorption d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de *VAN DER WAALS*, et se regroupent en écots dans lesquels elles se tassent contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [18].

I.1.4. Modélisation de l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé au moyen de multiples modèles mathématiques dont chacun d'eux repose sur des hypothèses simplificatrices. Parmi les modèles les plus couramment utilisés en phase aqueuse, on cite:

I.1.4.1 Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes [19]:

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;

- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit[20]:

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{b \times K_L \times C_e}{1 + (K_L \times C_e)} \dots\dots\dots(eq. 1)$$

Avec:

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L).

K_L : la constante de Langmuir.

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g).

$q_e(x/m)$: quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g).

L'allure de cette courbe est croissante et saturante. q_e étant la quantité adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g) et m représente la masse de l'adsorbant. q_e est la capacité d'adsorption à la saturation correspondant à la formation d'une monocouche. La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres d'ajustement q_e et K_L .

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bK} + \frac{1}{b} C_e \dots\dots\dots(eq. 2)$$

I.1.4.2. Modèle de Freundlich

Ensuite, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle établit une relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide que et la concentration de composé restant en solution C_e . Ce modèle est Uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées [21]. Elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = K_F * C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(eq. 3)$$

Avec:

q_e : quantité adsorbée par gramme du solide;

C_e : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption;

K_F et $1/n$: constantes de Freundlich.

Les coefficients K_F et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme.

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots \dots \dots (eq. 4)$$

I.1.4.3. Isotherme de temkin

Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement [22], cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [23, 24].

Avec les mêmes hypothèses simplificatrices que pour l'isotherme de Freundlich, l'adsorption de l'ion dicyanoaurate se formule alors selon Temkin par la relation:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e) \dots \dots \dots (eq. 5)$$

Avec:

q_e: quantité d'adsorption (mg/g);

C_e: concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);

R: constante universelle des gaz parfaits (8,314 J/mol. K);

T: température absolue (K);

b_T: variation de l'énergie d'adsorption (J/ mol);

K_T: constante d'équilibre (L/mg).

I.1.5. Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases. Dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée *q* à l'instant *t* et la quantité adsorbée à l'équilibre *q_e*.

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption:

I.1.5.1. Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimé par la relation suivante [25]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \times t \dots \dots \dots (eq. 6)$$

I.1.5.2. Le modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [26]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (eq. 7)$$

I.1.5.3. Le modèle de diffusion intra-particule

La vitesse de diffusion intra-particule est déterminée en utilisant l'équation suivante [27]:

$$q_t = K_{int}t^{1/2} + C \dots \dots \dots \text{(eq. 8)}$$

Avec,

q_e : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g);

q_t : quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g);

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre (min^{-1});

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg);

t : temps de contact (min);

K_{int} : la constante de diffusion intra-particule ($\text{mg/gmin}^{-1/2}$).

I.1.6. Grandeurs thermodynamiques

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

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation [28]:

$$\ln(K_d) = (-\Delta H/RT) + (\Delta S/R) \dots \dots \dots \text{(eq. 9)}$$

Avec:

K_d : Coefficient de distribution;

ΔH : Enthalpie (kJ/mol);

ΔS : Entropie (kJ/mol);

ΔG : Energie libre (J/mol);

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

T : température (K).

I.2. Généralité sur le charbon actif

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme. Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz.

I.2.1. Définition

Le charbon actif est connu pour le traitement de l'eau depuis 2000 ans. Il a été commercialisé au début du XX^{ème} siècle pour la décoloration du sucre principalement. Dès 1930, il est utilisé dans le traitement de l'eau pour supprimer l'odeur et le goût. A cette époque, il n'était disponible que sous forme de charbon actif en poudre. Le charbon actif en grain a vu le jour durant la première guerre mondiale : il était utilisé dans les masques à gaz.

Par la suite, l'utilisation du charbon actif s'est répandue ; il est actuellement principalement utilisé pour : le traitement de l'eau ; la purification de l'air ; la pharmacie ; l'exploitation minière etc[29].

I.2.2. Différents types de charbon actif

I.2.2.1. 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 [30].



Figure I.2 : Présente le charbon actif (CA) en poudre

I.2.2.2. Charbon actif en grain (CAG)

Les charbons actifs peuvent aussi se trouver sous forme de grains avec un diamètre supérieur à 1 mm. Ils possèdent une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Cependant les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une prédominance dans les processus d'adsorption et le mécanisme d'adsorption est beaucoup plus lent que dans le cas d'un charbon actif en poudre[31].



Figure I.3: Présente le charbon actif (CA) en Grain

Chapitre II: LES COLORANTS

II. Les colorants

II.1. Généralité sur les colorants

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

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [32].

Tableau II.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes [33].

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

II.2. Classification des colorants

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

II.2.1. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [34]. Ils peuvent être classés en plusieurs classes: les colorants anthraquinoniques, les colorants indigoïdes, les colorants xanthines, les colorants phtalocyanines, les colorants nitrés et nitrosés, les colorants azoïques.

II.2.2. 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 définies cette fois par les auxo-chromes [35].

II.3. La toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'étude sont montrés les effets toxiques et/ou carcino-géniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel [36].

II.4. Noir Ériochrome T

Le Noir Ériochrome T est un colorant azoïque mis en évidence par la présence d'un groupement azoïque (avec le groupe fonctionnel N=N). Sa formule chimique partiellement développée peut s'écrire: $\text{HOC}_{10}\text{H}_6\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_4(\text{OH})(\text{NO}_2)\text{SO}_3\text{Na}$.

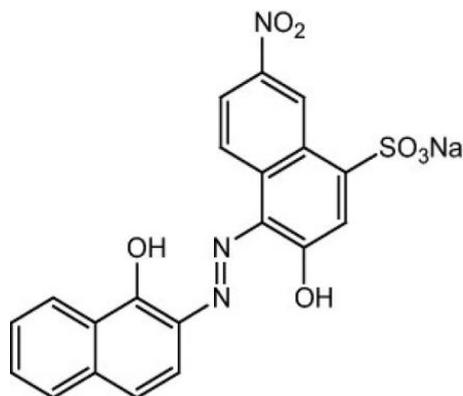


Figure II.1 : Structure chimique du noir eriochrome T [37].

Partie Expérimentale

II. Partie Expérimentale

III.1.Introduction

Ce chapitre a été réalisé au laboratoire de recherche SEA2M à l'Université de Mostaganem, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un rôle très important sur l'adsorption du Noir Eriochrome T en solution aqueuse sur un charbon actif locale préparé au niveau de laboratoire SEA2M.

III.2. Produits et matériels utilisés

Noir Eriochrome T ; Charbon actif; Eau distillée ; Hydroxyde de sodium (NaOH) ; Chlorhydrique (HCl) ; Bicarbonate(NaHCO₃) ; Carbonate de sodium(Na₂CO₃).

Fiole jaugée ; Bécher ; Pipette graduée ; Verre de montre ; Tubes (5 mL) ; burette ; microburette. Spectres d'absorption en UV- visible (JENWAY Model 7305) ; pH-mètre (AD1030); Centrifugeuse (Ultra-8TL); Agitateur magnétique chauffant.

III.3.Noir Eriochrome T

Le Noir Ériochrome T est un colorant azoïque mis en évidence par la présence d'un groupement azoïque (avec le groupe fonctionnel N=N).

Tableau II.1: Caractéristiques physico-chimiques du noir eriochrome T

Nom Usuel	Noir Eriochrome T
Formule chimique	$C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$
Masse moléculaire (g/mol)	461,38
Solubilité dans l'eau (g/L)	50
λ_{max} (nm)	525
pK _a	6,2

III.4. La courbe d'étalonnage

L'étude cinétique de l'adsorption de NET sur le charbon actif nécessite la réalisation d'une courbe d'étalonnage qui va nous servir pour le calcul des concentrations inconnues.

Pour cela et à partir de la solution mère de concentration 1000 mg/L, on a préparé une série de solution de concentration connues, puis on a mesuré leurs l'absorbance à $\lambda_{max} = 525$ nm. La relation entre l'absorbance et la concentration est régie par la relation fondamentale de Beer-Lambert.

$$Abs = \varepsilon \times l \times C \dots \dots \dots (10)$$

Où :

Abs : absorbance.

ε : coefficient d'adsorption molaire (L/mg.dm).

l : Longueur de la cellule (dm).

C : la concentration (mg/L).

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau III.2 : en traçant A en fonction de C , on obtient une droite de pente ϵL (figure III.1).

TableauII.2: Résultats de la courbe d'étalonnage

C(mg/L)	1	3	4	5	6	8	10
Abs	0,099	0,171	0,211	0,267	0,298	0,389	0,495

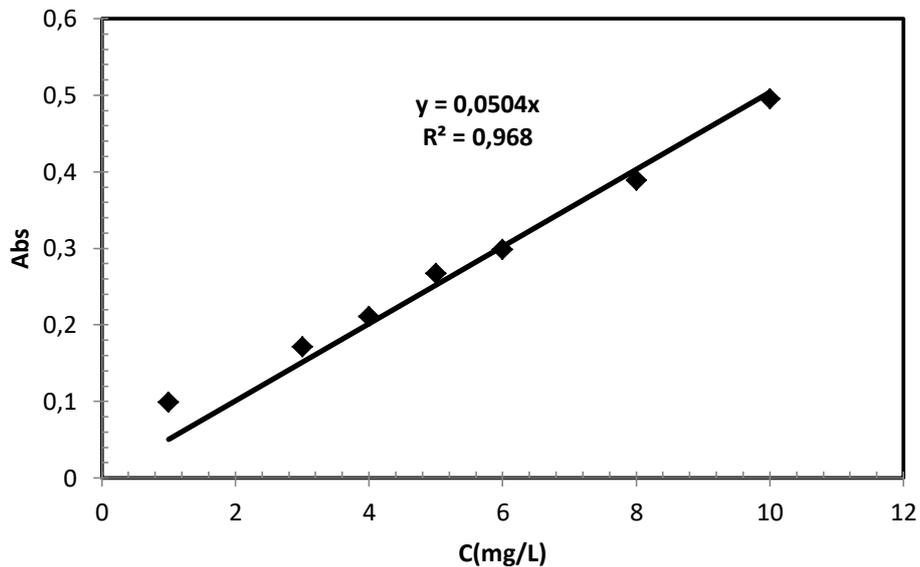


Figure II.1: Courbe d'étalonnage du noir eriochrome T.

La courbe expérimentale a pour énoncé : $Abs = 0,0504 C$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,968$. La valeur de R^2 proche de 1 vérifie bien la loi Beer-Lambert.

• **Le rendement d'élimination du Noir eriochrome T:**

Où encore par la détermination du taux d'élimination du colorant, noté R et exprimé en Pourcentage (%), il est défini par:

$$R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \dots \dots \dots (11)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L).

C_e : Concentration du colorant à l'instant t (mg/L).

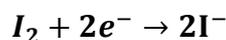
III.5. Caractérisation du charbon actif

III.5.1. Indice d'iode

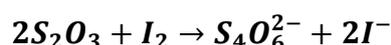
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N.

- **Méthode iodométrique**

L'odométrie 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 on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



- **Mode opératoire**

Peser 0,4 g de l'échantillon dans l'étuve pendant 3 heures le transposer dans un flacon. Ajouter 10 ml de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé porté à ébullition pendant 30 secondes. Laisser refroidir à température ambiante. Transposer 100 ml de la solution d'iode dans le flacon. Le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement filtré .ensuite écarté les 20 à 30 ml du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 mL du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 ml, titrer avec Na₂S₂O₃ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, et mettez de d'amidon jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$L'ndice d'iode = \frac{((V' - V)) * N * 126.93}{m} \dots\dots (12)$$

m : La masse de charbon actif (g).

V' : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0, 02N:

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :
- $R = V_2 \times 0,001 / 2$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017 M, la procédure

doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left[\frac{0,01}{R/2} \right]^{0,165} \dots\dots(13)$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant [38]:

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)] \times D}{m} \dots(14)$$

Indice d'iode 710,81mg/g

L'indice d'iode peut refléter la capacité des CA à adsorber de petites molécules à partir d'un liquide [39]. Le test de caractérisation à l'indice d'iode, montrent une microporosité importante (710,81 mg.g⁻¹).

III.5.2. 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 NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH.

- **Mode opératoire**

Dans les bases suivantes : NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH. Après filtration de la suspension, on dose l'excès de base en retour par une solution d'HCl (0,1N). A partir des courbes de titrages, on déduit par la méthode de Boehm, la nature de site contenu dans le charbon actif. Des masses de 0,2 g de charbon actif sont mis dans des fioles jaugées et dans chaque fiole, 50 mL de chaque base de concentration 0,1 N sont ajoutés, une agitation est maintenue pendant 48 heures. 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 suivants, sont présentés dans le tableau III.3:

Tableau II.3: Les quatre groupements fonctionnels.

G.Carboxyliques(meq-g ⁻¹)	G.Lactones(meq-g ⁻¹)	G.phénoliques(meq-g ⁻¹)	G.Basiques(meq-g ⁻¹)
0	1,66	0	2,33

III.5.3. Caractérisation chimique du charbon actif (pH_{pcz})

Un volume de 50mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons, le pH est ajusté à (2,31 ; 6,37 ; 7,24 ; 9,30 ; 10,23 ; 11,70) avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique, 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté à chaque flacon contenant la solution de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_f est mesuré. On trace le pH_f en fonction du pH_i . Le pH qui correspond point d'intersection avec la droite $pH(\text{final})=pH(\text{initial})$ c'est le pH_{pcz} du charbon.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.4. Et représentés graphiquement dans la figure ci-dessous.

Tableau II.4: Les valeurs du pH_{pcz} de charbon actif.

pH_i	2,31	6,37	7,24	9,30	10,23	11,70
pH_f	2,58	7,46	7,40	8,04	8,06	10

D'après la figure III.2 à $pH < pH_{pcz}$ la surface de charbon actif est chargée positivement, et à $pH > pH_{pcz}$ la surface de notre adsorbant est chargée négativement. La valeur de ($pH_{pcz}=7,5$) cette valeur donne un caractère plutôt basique au charbon actif préparé.

Ceci est en accord avec les résultats du titrage de Boehm (Tableau III.3) pour le charbon actif montrant la présence de groupes fonctionnels basiques. Ce facteur peut avoir une grande importance dans les interactions entre l'adsorbant-adsorbant en phase liquide. L'adsorption des cations est favorable à $pH > pH_{PZC}$, par contre, l'adsorption des anions est favorable à $pH < pH_{PZC}$ [40].

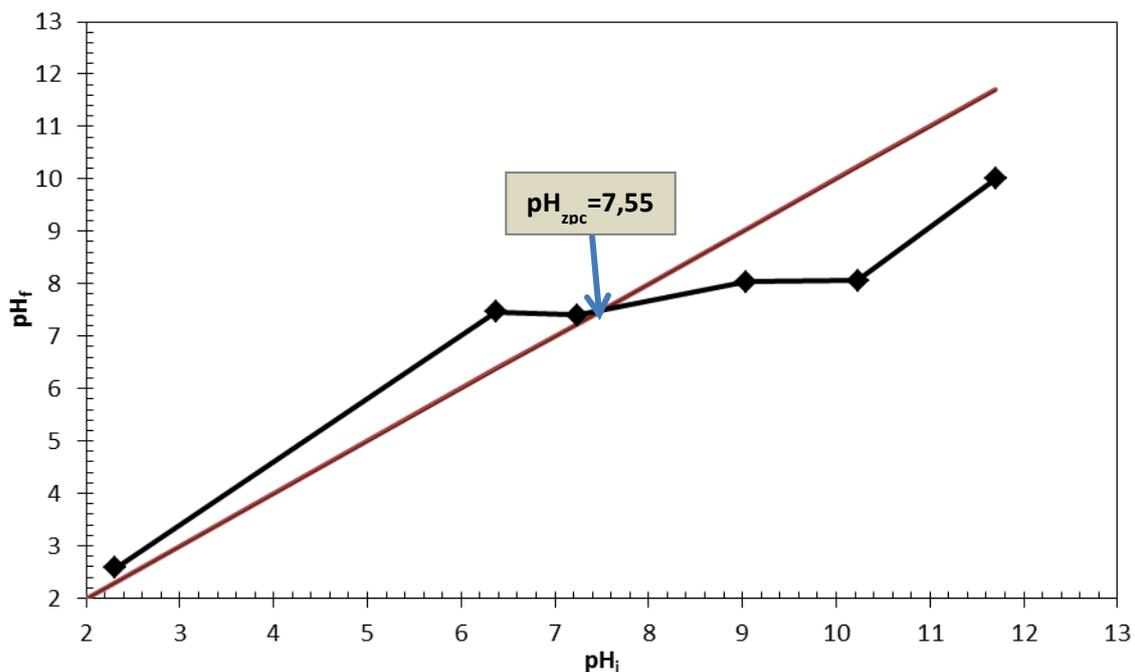


Figure II.2: Représentation de pH_{pcz} du charbon actif.

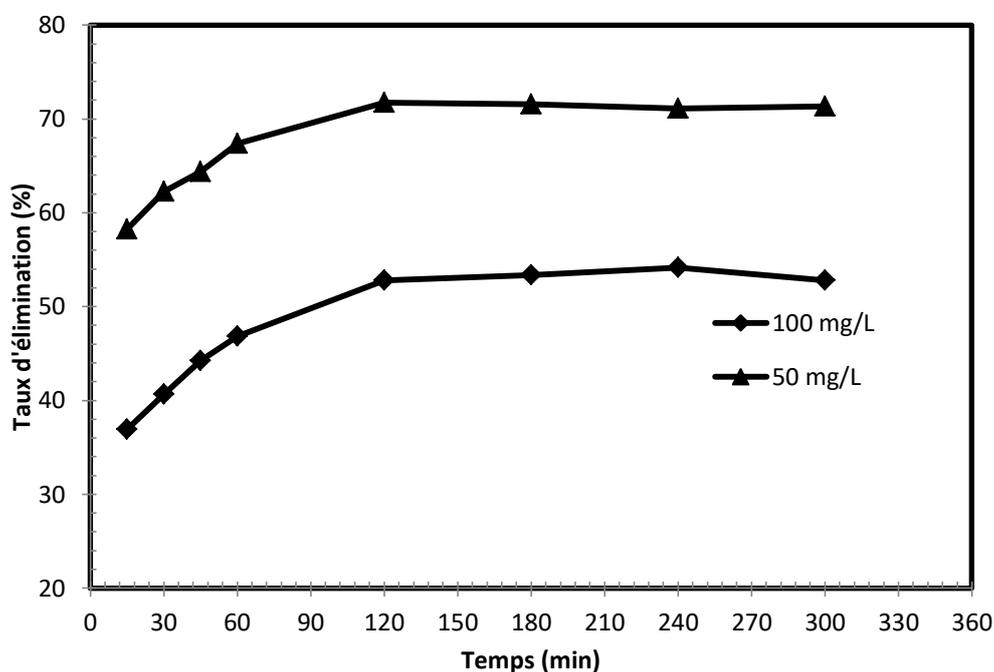
III.6. l'adsorption du Noir Eriochrome T (NET)

III.6.1. Effet du temps d'adsorption

Pour étudier l'effet du temps de contact adsorbat-adsorbant, une étude cinétique est nécessaire. Nous avons préparés deux solutions de concentration 50 mg.L^{-1} et 100 mg.L^{-1} . Dans une série des béchers, on met dans chaque bécher 0,1 g de charbon actif et 25 mL de solution de l'adsorbat étudié (NET). L'ensemble est agité à des temps d'agitation de 15 à 300 minutes, puis centrifuger (*Hettich EBA 8*) à 6000 tr.min^{-1} et analyser par spectrophotométrie (*JENWAY*), à une la longueur d'onde est 525 nm.

TableauII.5:Résultats du temps d'équilibre de l'adsorption du NET (50 et 100 mg/L).

Temps (min)	15	30	45	60	120	180	240	300
R (%) à 50 mg/L	66,15	67,42	64,37	55,48	72,10	73,41	71,11	69,37
R (%) à 100 mg/L	56,75	62,5	58,33	60,71	52,78	47,42	54,17	52,78



FigureII.3:Cinétique d'adsorption du NET sur le charbon actif.

D'après la figure III.3on observe que le taux d'élimination de NET augmente en fonction du temps pour les deux concentrations jusqu'à un palier de saturation qui se prononce à partir un temps de 120 min. donc cet temps de **120 min** sera pris en consideration pour toutes les expériences d'adsorption qui suivent .

III.6.2. Effet de la dose d'adsorbant

Un autre facteur qui influe sur les propriétés d'adsorption, c'est la dose de l'adsorbant qui est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de performance de notre adsorbant.

Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue (100 mg.L^{-1} pour NET) a été mélangé et agité respectivement avec 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 et 0,35 de charbon actif étudié pendant un temps de contact trouvé auparavant. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

Le tableau (III.6) et la figure (III.4) représentent les résultats de l'effet de la masse sur l'adsorption du NET.

Tableau II.6: Effet de la dose sur l'adsorption

Dose (g/L)	2	4	6	8	10	12	14
R(%)	51,59	52,77	44,25	59,13	59,92	62,10	67,26

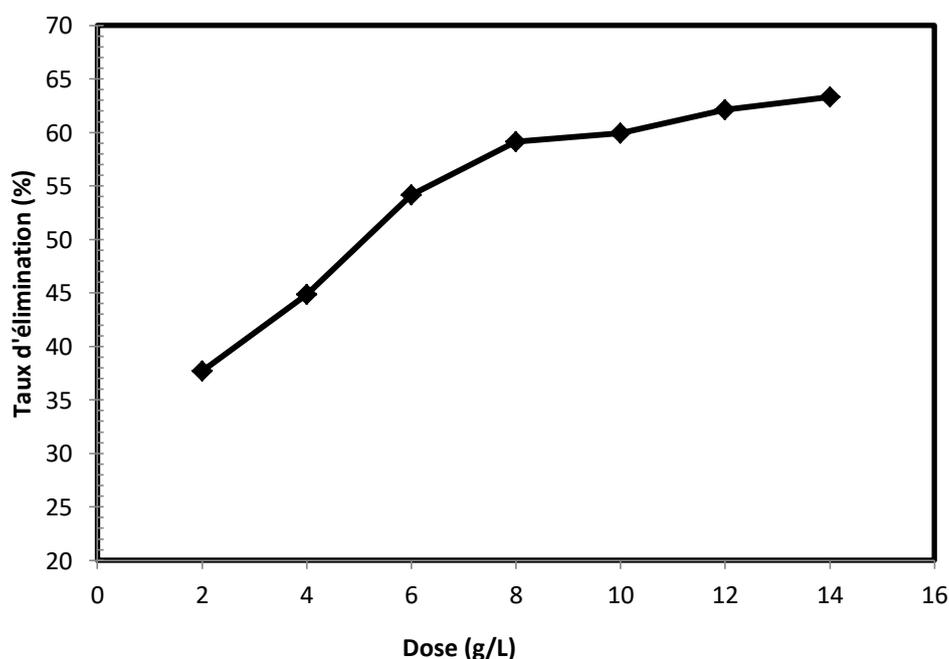


Figure II.3: Evolution du taux d'élimination en fonction de la dose.

L'effet de différentes doses du charbon actif préparé sur l'adsorption du colorant azoïque NET sont illustrés dans la figure III.4.

La dose d'adsorbant influence de manière significative sur l'adsorption du colorant NET, d'après la figure III.4 on remarque que le pourcentage d'élimination de NET augmente lorsque la masse de l'adsorbant augmente, et que le taux maximal d'adsorption du colorant azoïque est atteint à une dose de charbon égale à 8 g/L.

III.6.3.L'effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération lors de toute étude d'adsorption[41].

Nous avons suivi l'effet du pH à des valeurs de (2,12 ; 3,5 ; 5,32 ; 7,0 ; 9,36 et 11,37) pour l'adsorption du colorant NET à une concentration initiale de 100 mg.L⁻¹ et une masse de 0,2 g de charbon actif en ajustant le pH initial avec les solutions de NaOH (0,1 N) et HCl (0,1 N), pour les différentes valeurs de pH étudiées, Les filtrats sont analysés par le spectrophotomètre UV visible.

Le tableau (III.7) et la figure (III.5) représentent les résultats sur l'effet de pH sur l'adsorption du NET.

Tableau II.7: Effet du pH sur l'adsorption du NET

pH	2,12	3,5	5,32	7,0	9,36	11,67
R (%)	93,91	85,12	59,13	91,07	89,68	85,71

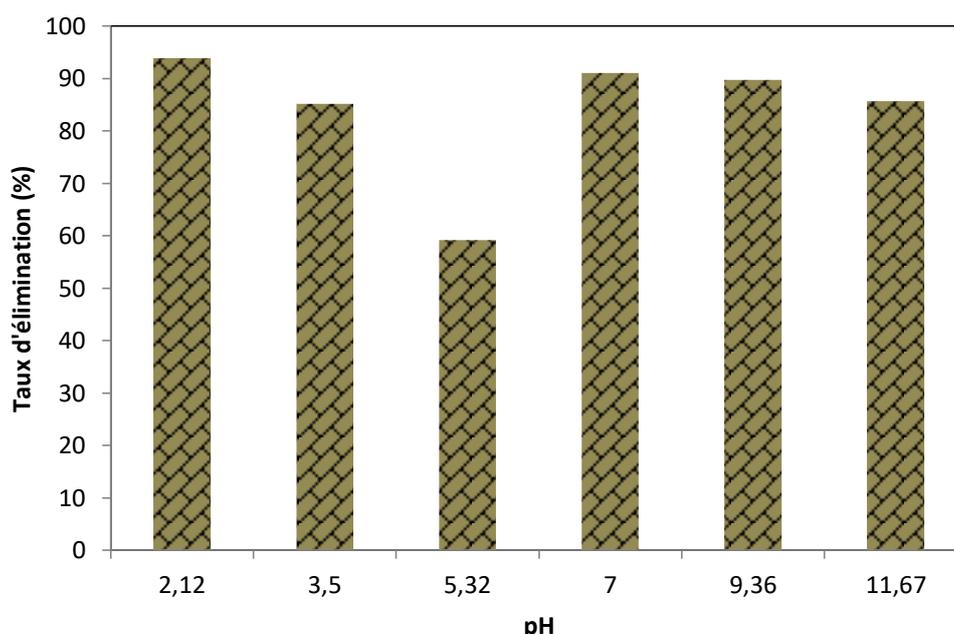


Figure II.5: Evolution du taux d'élimination en fonction du pH.

D'après la figure III.5. On constate que pour ce polluant, le meilleur taux d'élimination est obtenu de façon générale à pH acide, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH égal à 2,12.

III.6.4. Etude de l'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 on mesure la concentration de l'adsorbat restante en phase fluide après adsorption.

Dans une série de béchers contenant 25 mL de concentrations comprises entre 100 mg.L⁻¹ et 2000 mg.L⁻¹ on ajoute 0,2 gramme de charbon actif comme dose optimale, après un temps d'agitation de 120min le mélange a été séparé par centrifugation et l'adsorbat (NET) en solution a été dosé par spectrophométrie.

La capacité d'adsorption (q_e) est déterminée par l'équation suivante [42]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} * V \dots \dots \dots (15)$$

Ou :

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg.L⁻¹), C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L⁻¹), m : masse d'adsorbat (g), V : volume d'adsorbat (L).

Pour détermination de la capacité maximale d'adsorption du Noir Eriochrome T sur le charbon actif, les données expérimentales ont été modélisés suivant les isothermes de Langmuir[20], Freundlich [21] et Temkin[24, 43, 44].

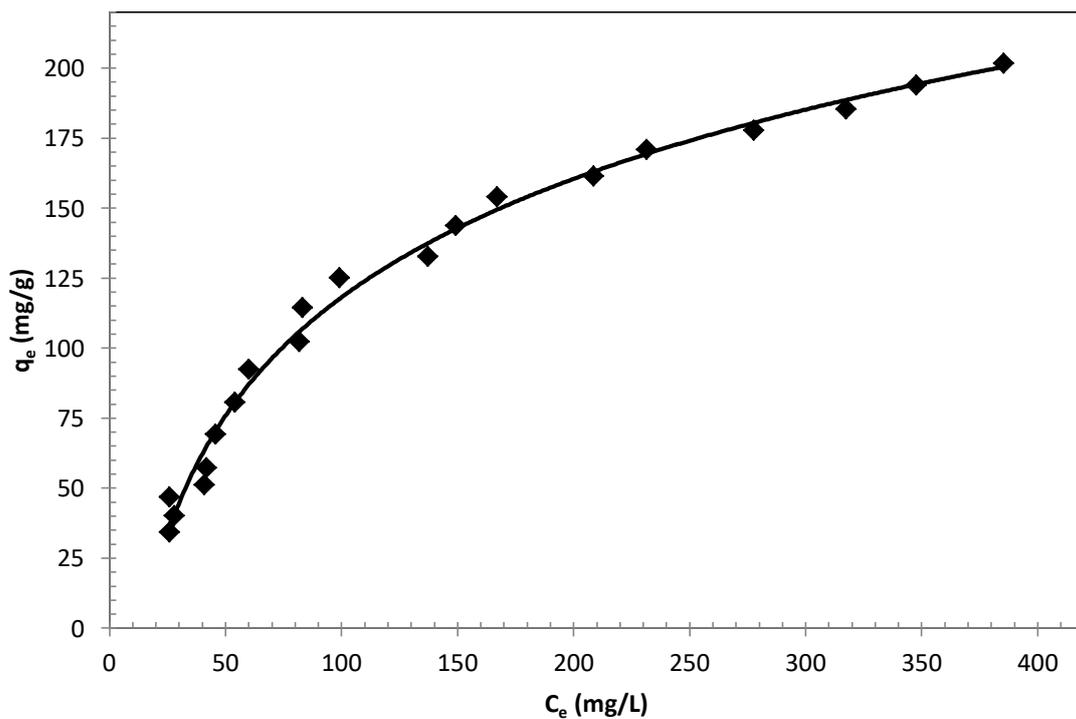


Figure II.6: Isotherme d'adsorption du NET sur charbon actif.

L'isotherme d'adsorption est représenté par le tracé graphique de la relation q_e en fonction C_e . La courbe obtenue est illustrée sur la figure III.6. La figure indique que la capacité d'adsorption du NET sur le CA augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du NET, ceci est probablement dû à l'existence des sites actifs sur la surface de l'adsorbant, jusqu'à l'apparition d'une stabilité de palier qui montre que l'occupation des sites par l'adsorbant est presque totale.

D'après la figure III.6 on peut dire que l'adsorption du NET sur charbon est de type L selon la classification de Giles, indiquant une affinité relativement élevée entre l'adsorbant et l'adsorbant.

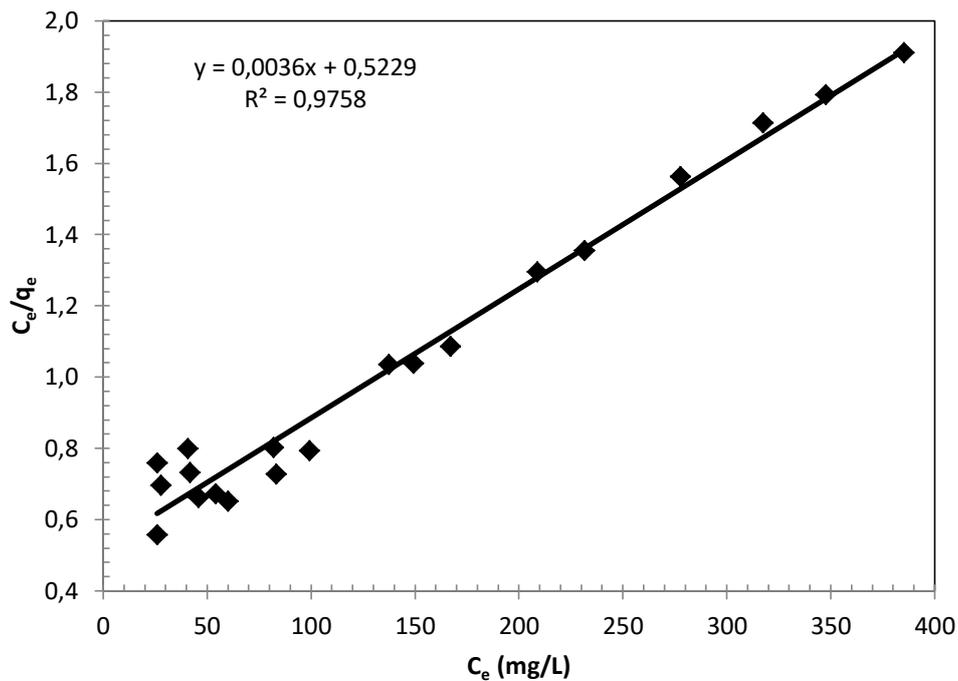
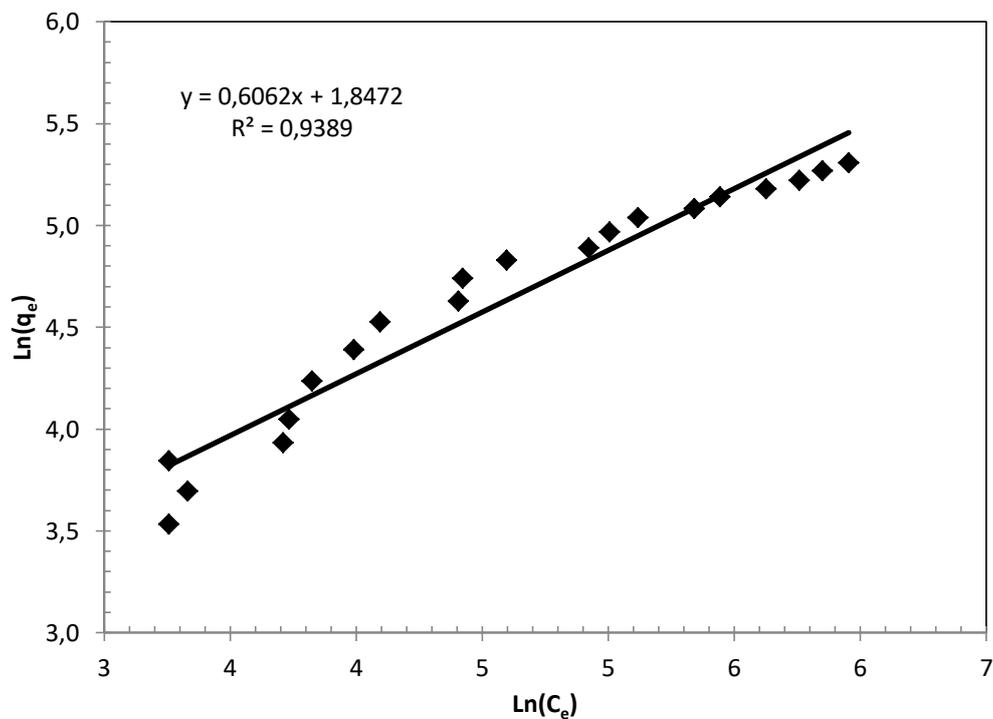
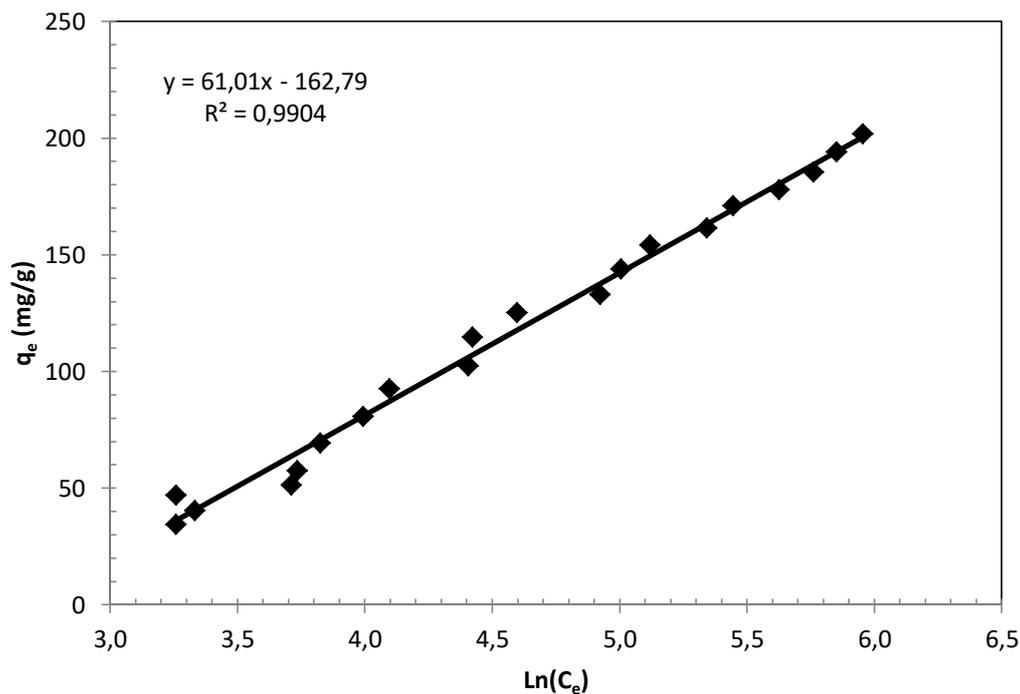


Figure II.7: Représentation linéaire de modèle de Langmuir du NET sur charbon actif



FigureII.8: Représentation linéaire du modèle de Freundlich de l'adsorption du NET sur le charbon actif.



FigureII.9: Représentation linéaire du modèle de Temkin de l'adsorption du NET sur le charbon actif.

Les données de l'adsorption du NET sur le CA préparé au laboratoire sont traitées selon les modèles linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les paramètres des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin obtenus sont regroupés dans le tableau III.8 et la modélisation des isothermes d'adsorption est présentée sur les figures(III.7-III.9).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir (figure III.7) est convenable pour représenter et expliquer les données d'adsorption, c'est-à-dire que l'adsorption est limitée à une fixation en monocouche et que la surface est homogène en groupes fonctionnels avec une interaction significative avec l'adsorbat et l'adsorbant. Le tableau III.8 donne l'équation de la droite obtenue ainsi que la constante de coefficient de corrélation est confirmée que ce système est bien décrit par le modèle de Langmuir avec une capacité maximale d'adsorption du NET est de 277,8 mg.g⁻¹.

Tableau II.8: constante Langmuir, Freundlich et Temkin de NET.

Paramètres de Langmuir			Paramètres de Freundlich			Paramètres de Temkin		
K_L	$q_m(\text{mg/g})$	R^2	$1/n$	K_F	R^2	K_T	b_T	R^2
0,0069	277,8	0,9758	0,6062	6,342	0,9389	0,0694	40,61	0,9904

La valeur de la constante de Freundlich ($1/n$) entre 0 et 1 pour NET est de 0,6062, qui a été considérée comme le facteur d'intensité indiquant l'adsorption est favorable[45]. L'application du modèle de Temkin pour les résultats expérimentaux obtenus donne un bon ajustement linéaire avec de coefficient de corrélation $R^2(0,99)$. La constante de Temkin K_T qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante $b_T(40,61 \text{ J/mol})$ liée à la chaleur d'adsorption est reportée dans le tableau III.8.

Les coefficients de corrélation du modèle de Freundlich ($R^2=0,93$) et du modèle de Langmuir ($R^2=0,97$) sont inférieurs à celui du modèle de Temkin ($R^2 = 0,99$). Ceci indique que le phénomène d'adsorption du NET sur le CA suit bien le modèle de Temkin par rapport le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir.

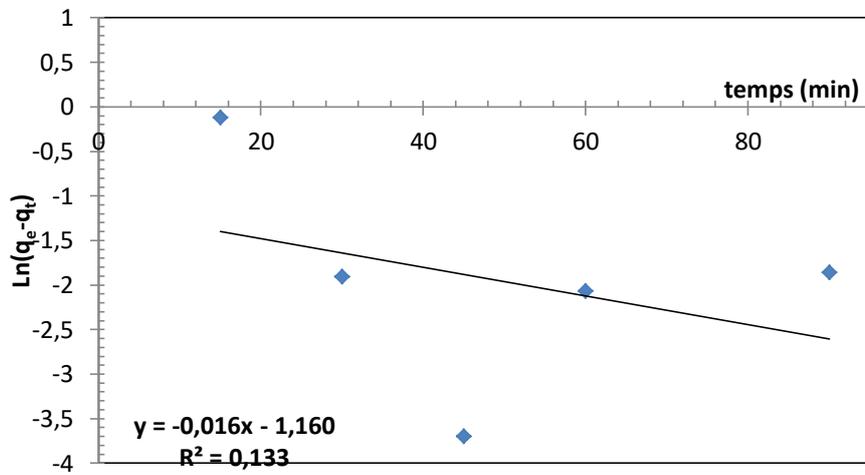
III.6.5. Etude de la cinétique d'adsorption du NET

Dans une série des béchers nous avons introduit 25mL de solution de NET de concentration 100 mg/L et pH égale 2,12 et 0,2 g de charbon actif, le mélange est agité à des temps de (15 à 120 min) puis centrifuger et analyser par spectrophotomètre.

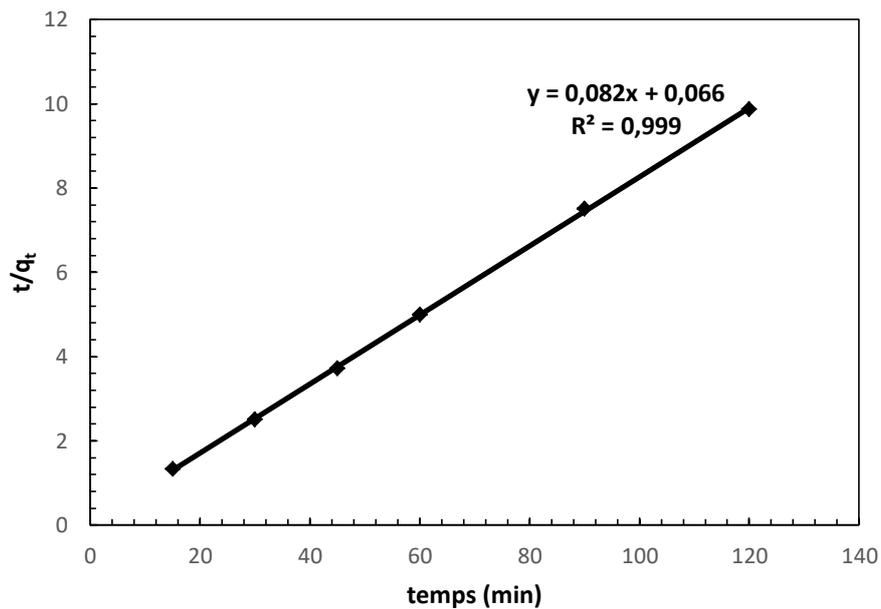
Les résultats de la cinétique de ce colorant sont motionnées dans le tableau III.9 et sur les figures (III.10-III.12).

TableauII.9: Valeurs du test cinétique d'adsorption de NET par charbon actif (100 mg/L).

Temps (min)	15	30	45	60	90	120
C_e (mg/L)	9,88	3,99	2,99	3,81	4,05	2,80
q_t (mg/g)	11,26	12,00	12,13	12,02	11,99	12,15



FigureII.4: représentation graphique de modelé cinétique de NET (Pseudo premier ordre).



FigureII.11: représentation graphique de modelé cinétique de NET (Pseudo deuxième ordre).

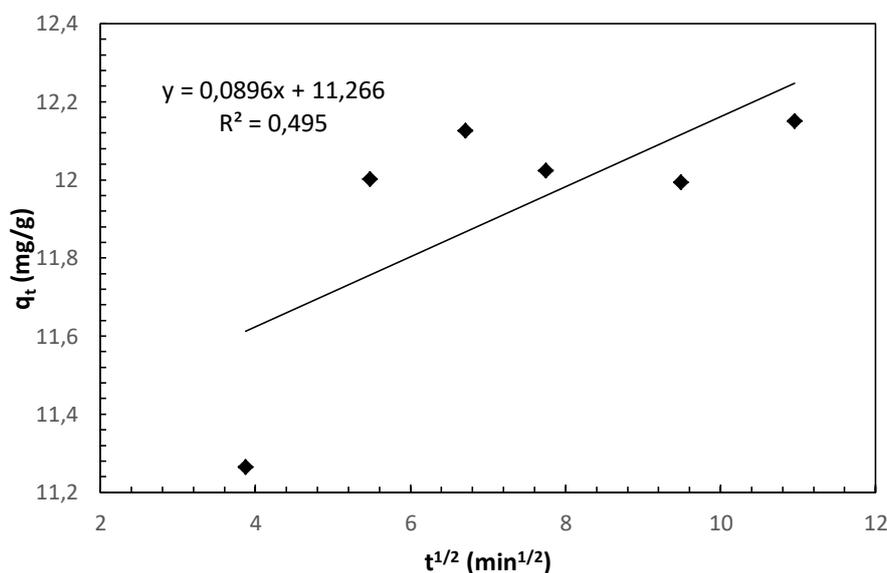


Figure II.12: représentation graphique de modèle cinétique intraparticulaire pour l'adsorption du NET.

Tableau II.10: valeurs des modèles cinétique d'adsorption du noir eriochrome T par charbon actif ($q_{exp}=12,15\text{mg/g}$).

q_e (exp) (mg/g)	Pseudo premier ordre			Pseudo deuxième ordre			Diffusion intra particulaire		
	q_e (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (mg/g min)	R^2	C	K_{int} (mg/g min ^{-1/2})	R^2
12,15	4,95	0,016	0,133	12,20	0,101	0,999	11,26	0,089	0,495

Les constantes du pseudo-premier ordre ont été déterminées par le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps (t) (Figure III.10). Pour la concentration étudiée (100 mg.L^{-1}), la valeur de quantité adsorbée q_e , la constante de pseudo-premier ordre K_1 et le coefficient de régression R^2 sont données sur le tableau III.10.

La valeur de R^2 trouvée est très faible ($R^2=0,13$). Le calcul de q_e montre que la quantité adsorbée de colorant est plutôt faible par rapport au expérimental.

D'après les résultats obtenus et indiqués sur le tableau III.10, on remarque que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour déterminer la cinétique d'adsorption du NET sur le CA préparé, il donne un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,99$). De même et d'après la valeur de q_e montrée sur le tableau III.10, on observe que la valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche de celle déterminée expérimentalement ce qui justifie encore que la cinétique d'adsorption du NET sur le CA suit bien le model du pseudo second ordre.

Le modèle de diffusion intra particulaire proposé par Weber et Morris (1963) [25] est également utilisé pour identifier l'étape limitant d'adsorption et les mécanismes de diffusion.

La régression n'est pas linéaire, et ne passe pas par l'origine, ce qui suggère que la diffusion intra particulaire n'est pas le seul mécanisme qui contrôle le processus d'adsorption du NET, mais également d'autres modèles cinétiques peuvent contrôler la vitesse d'adsorption. Cela confirme également que l'adsorption du NET est un processus à plusieurs étapes impliquant une adsorption à la surface externe et la diffusion vers l'intérieur [46, 47].

III.6.6. Etude de l'influence de la température sur l'adsorption

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du polluant basique des flacons contenant 25 mL d'une solution du NET de concentration 200 mg/L et de pH=2,12 auxquelles nous avons ajouté 0,2 g de charbon actif, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température (25°C ; 35°C ; 45°C), l'ensemble est agité pendant une durée de 120 min puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{(c_0 - c_e)}{c_e} \dots \dots \dots (15)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (16)$$

Les résultats dans le tableau III.11.

Tableau II.11: Effet de la température sur l'adsorption NET

Température(K)	298	308	318
C_e(mg/L)	99,801	87,698	64,484
K_d	1,004	1,280	2,101
R (%)	50,10	56,15	67,76

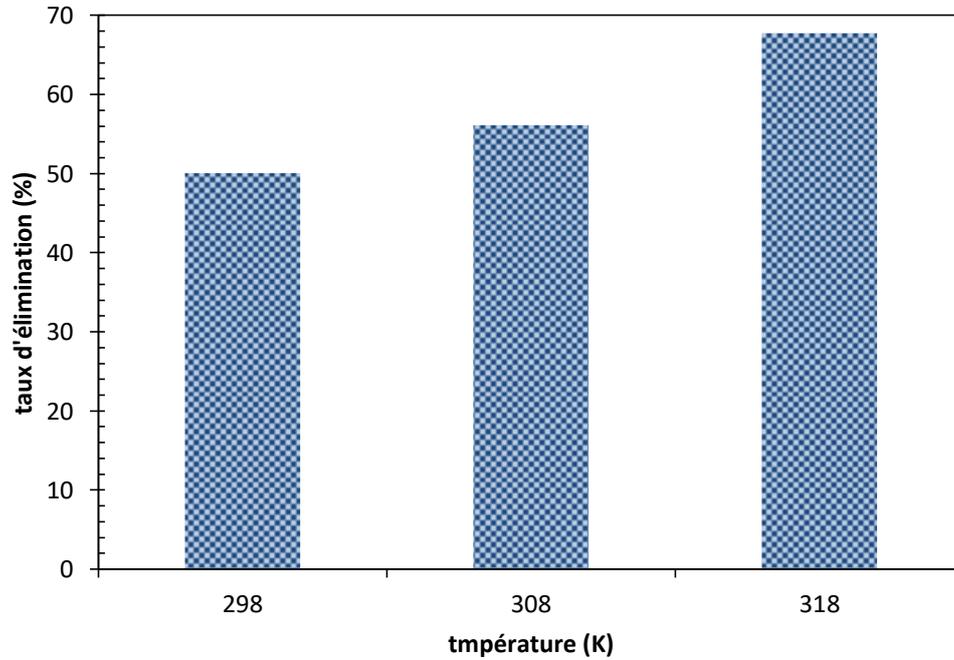


Figure II.13: Evaluation du taux d'élimination en fonction des températures.

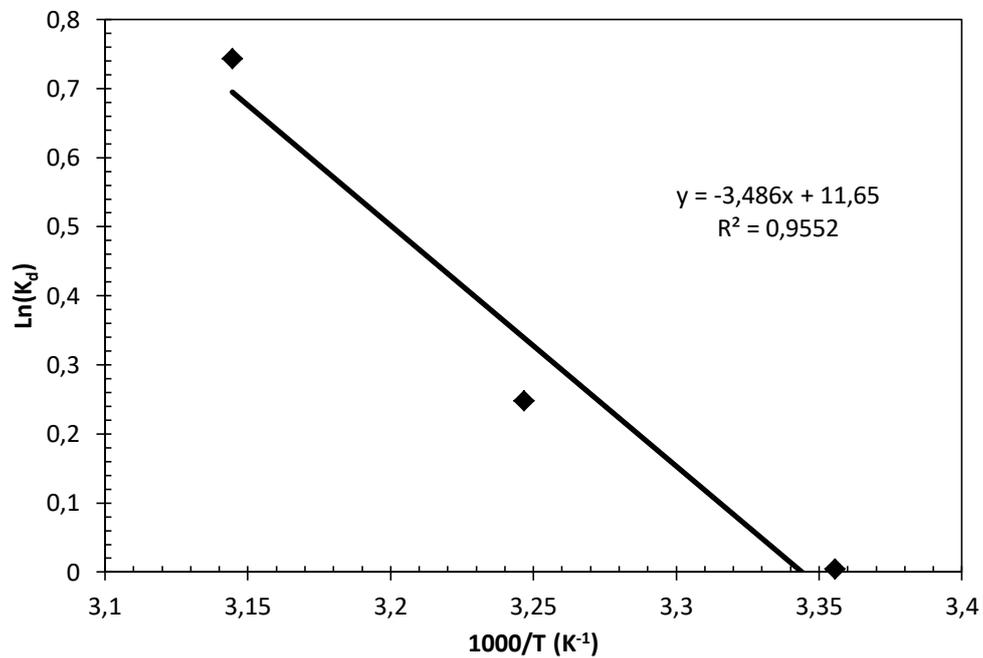


Figure II.14 : Evaluation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption du NET par charbon actif.

Tableau II.12: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du NET par charbon actif.

Température(K)	298	308	318
ΔG (kJ/mol)	-28,85	-29,82	-30,79
ΔH (kJ/mol)	28,98		
ΔS (kJ/mol)	96,92		
R^2	0,9552		

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures (III.13 et III.14) et le tableau III.12 pour le colorant NET sur charbon actif.

La figure III.14 montre qu'une augmentation du taux d'élimination du NET en fonction de la température est observée, il passe de 50,1 % à 67,76 % dans la gamme de température étudiée. Cependant on peut affirmer que l'élévation de la température favorise le déroulement du phénomène d'adsorption.

Les paramètres thermodynamiques (ΔS° et ΔH° et ΔG°) sont calculés à partir de la pente ($-\Delta H^\circ/R$) et de l'ordonnée ($\Delta S^\circ/R$) de la droite. Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau III.12.

La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique du processus d'adsorption et la formation de liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant [48]. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption est spontané. Par ailleurs, la valeur positive de ΔS° montre une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide lors de l'adsorption endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) et spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) [49] de ce colorant sur le charbon actif préparé.

Conclusion générale

Cette présente étude avait pour objectif, l'application du charbon actif préparé au laboratoire (CA) dans l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T (NET) par un procédé discontinu pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de ce support.

Les études cinétiques, thermodynamiques et les isothermes d'adsorption ont été menés pour éclaircir le mode de fixation de ce colorant sur le matériau testé.

Les effets de quelques paramètres expérimentaux ont été étudiés lors de l'application de la technique d'adsorption en batch. La modélisation de la cinétique d'adsorption montre que le modèle de pseudo deuxième ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption, avec un temps de contact d'équilibre de 120 min. L'effet de la dose maximale a été trouvé pour une concentration de 8 g/L, Le pH opératoire pour lequel l'adsorption du NET est maximale est $\text{pH}=2,12$.

L'adsorption du colorant NET par le charbon actif préparé obéit au modèle de Langmuir et Temkin avec la quantité adsorbée maximale de $277,8 \text{ mg.g}^{-1}$. Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que la réaction d'adsorption est spontanée et endothermique.

Les différents résultats obtenus sont prometteurs et encourageants pour envisager une étude sur d'autres polluants organiques dans l'objectif de montrer que l'adsorbant choisi pour cette application est efficace et pourrait être utilisé comme un adsorbant à faible coût pour l'élimination de différentes substances indésirables qui peut nuire à l'environnement et à la santé humaine.

Références

- [1] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour Technol*, 77 (2001) 247-255.
- [2] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, *Fluid phase equilibria*, 317 (2012) 9-14.
- [3] M. Auta, B. Hameed, Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical engineering journal*, 171 (2011) 502-509.
- [4] H. Sadki, K. Ziat, M. Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée (adsorption of dyes on activated local clay in aqueous solution), Université Abdelmalek Essaïdi-Maroc, 2014.
- [5] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Adsorption - Aspects théoriques,, *Technique de l'ingénieur*, Paris, 2016.
- [6] S. KENOUCHE, Physico-chimie des surfaces et catalyse hétérogène, Notes de cours, Université de Biskra, Année universitaire, 2017 (2016).
- [7] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, University of Souk Ahras, 2013.
- [8] L. Akra, Elimination du sulfaméthoxazole (SMX) par adsorption sur un déchet forestier (caroube sauvage), 2015.
- [9] J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli, Chimie-physique des phénomènes de surface: Applications aux oxydes et aux silicates, Masson Paris 1971.
- [10] A. Benaïssa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine Naturelle, , Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen, 2012.
- [11] N. BOUGDAH, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, DOI (2007).
- [12] N. Senesi, Y. Chen, Interactions of toxic organic chemicals with humic substances, *Toxic organic chemicals in porous media*, Springer 1989, pp. 37-90.
- [13] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011.
- [14] S. Delpeux-Ouldriane, Impact d'une polarisation électrochimique pour le piégeage réversible de la bentazone sur carbones nanoporeux, Université d'Orléans, 2010.
- [15] B. Samira, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Boumerdès, Université M'hamed bougara. Faculté des Sciences de L'ingénieur, 2009.
- [16] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of colloid and interface science*, 47 (1974) 755-765.
- [17] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275.
- [18] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied geochemistry*, 22 (2007) 249-275.
- [19] S. Chitour, Chimie des Surfaces; Introduction à la Catalyse, Edition OPU Alger, DOI (1981).

- [20] I. Langmuir, THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS, *Journal of the American Chemical Society*, 38 (1916) 2221-2295.
- [21] F. Herbert, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 (1906) 384-470.
- [22] Y. Ho, G. McKay, Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, *Journal of Environmental Science & Health Part A*, 34 (1999) 1179-1204.
- [23] E. Gileadi, B. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, eds, Bockris, J. O'M., and Conway, BE, Butter-worths, London, 3 (1964).
- [24] M.I. Temkin, V. Pyzhev, Kinetic of Ammonia Synthesis on Promoted Iron Catalyst, *Acta Phy. Chem, URSS* 12 (1940) 327-356.
- [25] W.J. Weber Jr, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division*, 89 (1963) 31-59.
- [26] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [27] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids surfaces a: physicochemical engineering aspects*, 272 (2006) 89-104.
- [28] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous mesoporous materials*, 101 (2007) 388-396.
- [29] L. OIEAU, *Synthèse Technique - ETUDE COMPARATIVE SUR LES CHARBONS ACTIFS - A COMPARATIVE STUDY ON ACTIVATED CARBO*, Traitement de l'eau potable, 2005.
- [30] B.B. Mokhtar, *Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbon actif granulé GAC*, Université de Mostaganem, Algérie, 2018.
- [31] Z. MEKIBES, *Fixation de polluants émergents par des supports ligno-cellulosiques*, Université de Mostaganem, Algérie, 2021.
- [32] N. Bouanimba, *Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse*, Université Mentouri Constantine - Algérie, 2009.
- [33] E. Guivarch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [34] H. Mansour, O. Boughzala, d. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 24 (2011) 209-238.
- [35] F. Benamroui, *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*, Université Ferhat Abbas -Sétif- Algérie, 2015.
- [36] H. Zollinger, *Color chemistry: Syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, VCH Publications, New York, N.Y ed.1991.
- [37] K. Dong, F. Qiu, X. Guo, J. Xu, D. Yang, K. He, Adsorption behavior of azo dye eriochrome black T from aqueous solution by β -cyclodextrins/polyurethane foam material, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52 (2013) 452-460.
- [38] ASTM, *Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon*, ASTM Annual Book, D 4607-94, 1999.
- [39] X. Xiao, D. Liu, Y. Yan, Z. Wu, Z. Wu, G. Cravotto, Preparation of activated carbon from Xinjiang region coal by microwave activation and its application in naphthalene, phenanthrene, and pyrene adsorption, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 (2015) 160-167.

- [40] T.M. Alslaibi, I. Abustan, M.A. Ahmad, A.A. Foul, Kinetics and equilibrium adsorption of iron (II), lead (II), and copper (II) onto activated carbon prepared from olive stone waste, *Desalination and Water Treatment*, 52 (2014) 7887-7897.
- [41] M.C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : *Posidonia oceanica* (L.) delile, *Revue des sciences de l'eau*, 21 (2008) 441-449.
- [42] R. Laib, S. Amokrane-Nibou, N. Dahdouh, T. Mansouri, Eddine, Mohammed, G. Rekhila, M. Trari, D. Nibou, Removal of the Cationic Textile Dye by Recycled Newspaper Pulp and Its Cellulose Microfibers Extracted: Characterization, Release, and Adsorption Studies, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 40 (2021) 133-141.
- [43] N. Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, These Doctorat, Université de Mostaganem, 2015.
- [44] Aharoni Chaim, Ungarish Moshe, Kinetics of activated chemisorption. Part 2.— Theoretical models, *Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73 (1977) 456-464.
- [45] N.R.K. Venkata Ratnam Myneni, Meena Vangalapati, Methylene Blue Adsorption by Magnesium Oxide Nanoparticles Immobilized with Chitosan (CS-MgONP): Response Surface Methodology, Isotherm, Kinetics and Thermodynamic Studies, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, 39 (2020) 29-42.
- [46] M. Doğan, H. Abak, M. Alkan, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 172-181.
- [47] K.G. Bhattacharyya, A. Sarma, Adsorption characteristics of the dye, Brilliant Green, on Neem leaf powder, *Dyes and pigments*, 57 (2003) 211-222.
- [48] A. Farhadi, A. Ameri, S. Tamjidi, Application of Agricultural Wastes as a Low-cost Adsorbent for Removal of Heavy Metals and Dyes from Wastewater: A Review Study, *Physical Chemistry Research*, 9 (2021) 211-226.
- [49] Z. Mekibes, B. Bestani, N. Douara, N. Benderdouche, M. Benzekri-Benallou, Simultaneous activation of *Ficus carica* L. leaves for the removal of emerging pollutants from aqueous solutions, *DESALINATION AND WATER TREATMENT*, 222 (2021) 322-335.