



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

N° d'ordre : M2...../GC/2023

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie Chimique

Thème

*Élimination d'un colorant acide en solution aqueuse
par un charbon actif*

Présenté par :

1-MECHERIA Ibtissem

2-FEGHOUL Nour El Houda

Soutenu le 24/06/2023 devant le jury composé de :

Présidente :	H.DELALI	MAA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	N.HADDOU	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteuse :	Z. BAHNES	MCB	ENS de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

Remerciement

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Nous adressons le grand remerciement à notre encadrante : Dr.Z. BAHNES qui a proposé le thème de ce mémoire, Ainsi que pour son aide pour ses conseils, ses explications claires et son intérêt pour ce travail

Nous tenons en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour réaliser ce travail.

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

Dr H.DELALI maitre de conférence B à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire ainsi que pour ses enseignements durant notre étude universitaire.

Dr N.HADDOU Maître assistant A à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

Notre profonde gratitude et nos vifs remerciements vont aussi à nos enseignants durant tout le cursus universitaire, sans oublier les ingénieurs et les techniciens de laboratoire du Département Génie des Procédé pour leur aide et leur disponibilité

Enfin, notre gratitude va à tous ceux qui nous ont guidé sur le bon chemin et qui nous ont donné beaucoup d'encouragements afin d'achever ce travail. Espérant que ce mémoire soit le fruit de la bonne étude que nous avons reçue.

DEDICASES

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail :

A mon cher père bras droit et la source de tendresse

A mon bonheur ma chère mère Comme preuve de ma gratitude qui m'a beaucoup soutenu.

A mes chers sœurs « souad , imen, khadidja, hanane, nesrine et kirkou » et mon frère « kader », pour leurs soutiens et encouragements.

A mon mari lakhdar , toute ma famille et ma belle famille

A mon binôme Mecheria ibtisssem

A ma chère amie et sœur Saker ikram

Nour El Houda

DEDICASES

J'ai le plaisir de dédier ce modeste travail à :

Mes parents ,c'est grâce à votre amour et votre soutien que j'ai pu réaliser mes rêves, j'espère que je vous rendrai fières d'avantage et sachez qu'aucune dédicace et aucun mot ne pourront exprimer la profondeur de mes sentiments pour vous .

Mes remerciements les plus chaleureux se dirigent à:

Mon frère et mes sœurs abdelkader,romaissae,aya

Ma meilleure amie soumia

Mon binôme noure el houda

Ibtissem

Résumé

Notre travail consiste à étudier l'élimination d'un colorant textile le Rouge de Nylosane par adsorption sur un charbon actif. Notre première étape a été caractériser la surface du charbon actif en calculant l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et la surface accessible de bleu de méthylène. Les résultats ont révélé que notre charbon présente une importante microporosité et mésoporosité. De plus, l'étude des facteurs tels que le temps de contact et le pH ont montré que les quantités adsorbées les plus élevées ont été obtenues avec un temps de contact de 180 minutes et un pH acide de 2.

Selon la classification de Giles et Coll, l'adsorption étudiée est de type L. L'isotherme qui la décrit le mieux est le modèle de Freundlich, avec un coefficient de détermination égale à 0,994. La capacité maximale d'adsorption de charbon actif pour le Rouge de Nylosane est de 250 mg/g. La cinétique d'élimination du Rouge de Nylosane a été suivie par le pseudo-second ordre, l'étude thermodynamique a montré que l'adsorption est spontanée et endothermique

Mots clés : adsorption, charbon actif, Rouge de Nylosane.

Summary :

Our work consists in studying the elimination of a textile dye, Nylosane Red, by adsorption on an activated carbon. Our first step was to characterize the surface of the activated carbon by calculating the iodine number, the methylene blue index and the accessible surface of methylene blue. The results revealed that our carbon presents a significant microporosity and mesoporosity. In addition, the study of factors such as contact time and pH showed that the highest adsorbed quantities were obtained with a contact time of 180 minutes and an acid pH of 2.

According to the classification of Giles and Coll, the adsorption studied is of type L. The isotherm which best describes it is the Freundlich model, with a coefficient of determination R^2 equal to 0.994. The maximum activated carbon adsorption capacity for Nylosane Red is 250 mg/g. The kinetics of elimination of Nylosane Red was followed by the pseudo-second order, the thermodynamic study showed that the adsorption is spontaneous and endothermic

.Keywords: adsorption, activated carbon, Nylosane Red.

ملخص :

يتمثل عملنا في دراسة التخلص من صبغة النسيج، (أحمر النيلوزان) ، عن طريق الامتزاز على الكربون المنشط. كانت خطوتنا الأولى هي وصف سطح الكربون المنشط بحساب مؤشر اليود ، ومؤشر الميثيلين الأزرق والسطح الذي يمكن الوصول إليه من أزرق الميثيلين ، وكشفت النتائج أن الكربون لدينا يمثل مسامية دقيقة ومتوسطة. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت دراسة العوامل مثل وقت التلامس ودرجة الحموضة أنه تم الحصول على أعلى الكميات الممتصة مع زمن تلامس قدره 180 دقيقة ودرجة حموضة 2 . وفقاً لتصنيف غيلز و زملائه فإن الامتزاز المدروس هو من النوع (L) وأفضل وصف له هو نموذج فريوندليش مع معامل تحديد يساوي 0.994 أقصى سعة لامتصاص الكربون المنشط هي 250 مجم /م .

لتحديد معاملات الامتزاز الحركية ، تم اختبار العديد من النماذج الحركية (النماذج الزائفة الأولى والثانية الزائفة ونماذج الانتشار داخل الجسيمات). من ناحية أخرى ، أظهرت الدراسة الديناميكية الحرارية أن الامتزاز تلقائي وماص للحرارة.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، النيلوزان الأحمر.

Liste des figures

Figure I. 1: principe du phénomène de l'adsorption.	3
Figure I. 2 : La classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.	5
Figure I. 3: représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier.	8
Figure I. 4: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.	9
Figure I. 5: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule.	10
Figure I. 6: les formes des charbons actifs.	12
Figure I. 7: La texture du charbon actif.	13
Figure II . 1: Courbe d'étalonnage de l'indice du bleu méthylène.	17
Figure II . 2: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.	19
Figure II . 3: L'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène.	19
Figure II . 4 : Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.	21
Figure II . 5: Rouge de Nylosane.	21
Figure II . 6: Cuve UV.	22
Figure II . 7: Courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane.	23
Figure II . 8: La quantité adsorbée en fonction de pH.	25
Figure II . 9: Evolution de taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps... 26	26
Figure II . 10 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de N-2RBL	27
Figure II . 11 : Cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de N-2RBL.	27
Figure II . 12 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de N-2RBL.	28
Figure II . 13 : isotherme d'Adsorption du Rouge de Nylosane sur le charbon actif.	29
Figure II . 14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de N-2RBL.	30
Figure II . 15: Modèle de Freundlich pour l'adsorption de N-2RBL.	30
Figure II . 16: Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du RN.	32

Liste des tableaux

Tableau I. 1 :Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	4
Tableau I. 2 :caractéristiques des principaux adsorbants industriels.	11
Tableau I. 3 :Répartition des pores d'un adsorbant.	13
Tableau II. 1: L'établissement de la courbe d'étalonnage de l'indice de BM.....	17
Tableau II. 2 :L'établissement de la courbe d'étalonnage de bleu méthylène.	18
Tableau II. 3 :caractéristiques physicochimiques d'adsorbant.....	20
Tableau II. 4: Propriétés du Rouge Nylosane N-2RBL.....	21
Tableau II. 5: L'établissement de la courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane	23
Tableau II. 6:Effet du pH sur l'adsorption du N-2RBL.	24
Tableau II. 7 : Étude de temps d'équilibre de l'adsorption de Rouge de Nylosane.	25
Tableau II. 8 :résultats de cinétique d'adsorption de Rouge de Nylosane.	28
Tableau II. 9 :Paramètres de Freundlich et de Langmuir d'adsorption du N-2RBL.....	31
Tableau II. 10 :Comparaison des capacités d'adsorption de Rouge de Nylosane sur différents adsorbants.	31
Tableau II. 11:Paramètres thermodynamiques d'adsorption RN.	32

Sommaire

Remerciement	ii
Résumé	v
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
Sommaire	viii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	3
I.1. Introduction	3
I.2. Adsorption	3
I.2.1. Différents types d'adsorption	3
I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption	4
I.2.3. L'isotherme d'adsorption	4
I.2.4. Classification des isothermes	5
I.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption	6
I.2.5.1. Modèle de Langmuir	6
I.2.5.2. Modèle de Freundlich	7
I.2.6. La cinétique d'adsorption	7
I.2.6.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre	8
I.2.6.2. Modèle cinétique pseudo deuxième ordre	8
I.2.6.3. Modèle de diffusion intra particulaire	10
I.3. Adsorbants	11
I.3.1. Généralité sur le charbon actif	11
I.3.2. Classification de charbon	12
I.3.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)	12
I.3.2.2. La forme granulé CAG	12
I.3.3. La porosité	13
I.3.3.1. La structure poreuse	13
I.3.3.2. La surface spécifique	13
CHAPITRE II	14
II.1. Introduction	14

II.2. Caractérisations de charbon actif	14
II.2.1. L'indice d'iode	14
II.2.1.1. Définition	14
II.2.1.2. Méthode iodométrique	14
II.2.1.3. Préparation des solutions	15
II.2.1.4. La détermination de l'indice d'iode	15
II.2.2. L'indice de bleu de méthylène	16
II.2.2.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène	16
II.2.2.2. Protocole de l'indice bleu méthylène	16
II.2.2.3. Détermination de la courbe d'étalonnage	17
II.2.3. La surface accessible de bleu de méthylène	18
II.2.3.1. Détermination de surface accessible de bleu méthylène	18
II.2.3.2. La courbe d'étalonnage de bleu méthylène	18
II.2.3.3. L'isotherme de Langmuir	19
II.3. Adsorption de Rouge de Nylosane	20
II.3.1. Le Rouge de Nylosane	20
II.3.2. Toxicité	21
II.3.3. L'utilisation	22
II.3.4. La courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane (N-2RBL)	22
II.3.4.1. Etude Spectre d'absorption en UV-visible	22
II.3.4.2. Loi de Beer Lambert	22
II.3.5. Etablissement la courbe d'étalonnage	23
II.3.5.1. Préparation des solutions mère Rouge de Nylosane	23
II.3.5.2. Préparation des solutions filles	23
II.3.6. Etude de l'adsorption de Rouge de Nylosane	24
II.3.6.1. Effet de pH	24
II.3.6.2. Effet de temps	25
II.3.6.3. Etude de La cinétique d'adsorption	26
II.3.6.4. Etude de l'isotherme d'adsorption	29
II.3.6.5. Etude thermodynamique d'adsorption du Rouge de Nylosane (N-2RBL)	32
CONCLUSION GENERALE	34
References bibliographiques	35

Introduction Générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les micro-organismes, c'est une source nécessaire dans tous les domaines de la vie humaine, sa consommation mondiale considérablement augmenté en l'espace d'un siècle estimée à 400 milliards de m³ en 1900, elle s'élevait à 7000 milliards de m³ en 2001. [1]

Les statistiques montrent que les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau, ainsi que c'est industries sont le plus grands responsables de contamination de nombreuses sources d'eau par divers polluants, y compris les colorants synthétiques.

Les industries de la tannerie et du textile ont besoin de grandes quantités d'eau. En particulier, cette dernière industrie utilise des colorants organiques, à la fois solubles et pigmentés, pour colorer ses produits. Cependant, ces colorants synthétiques posent une multitude de problèmes environnementaux et sanitaires. La faible biodégradabilité de ces composés toxiques entraîne une contamination de l'eau par des déchets colorés qui doivent être traités avant leur élimination. Par conséquent, il est impératif de développer des méthodes efficaces qui peuvent éliminer ces colorants indésirables de l'eau polluée.

Plusieurs techniques physico-chimiques et biologiques peuvent être utilisées pour éliminer la couleur du colorant contenant des eaux usées. Parmi ces méthodes nous citant la coagulation, la floculation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique et l'échange d'ions mais chaque technique à ses propres limites. [2,3]

Malheureusement, elles sont d'un cout élevé ce qui a encouragé la recherche d'autre méthodes concurrentes et beaucoup moins chères. Dans ce contexte, l'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour cette élimination de polluants, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif) pouvant être utilisés comme adsorbants. [4,5]

Les recherches sont axées sur l'utilisation des adsorbants de faible coût, disponible localement, fabriqué à partir des sources naturelles, ces dernières années, les charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbants pour

traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

Ce mémoire est organisé en deux chapitres :

- Le premier chapitre décrit les notions générales sur le phénomène d'adsorption, les modélisations des isothermes d'adsorption, puis la définition de charbon actif et leur caractérisation texturale
- Le deuxième chapitre aborde les résultats de notre étude sur l'effet de paramètres influençant l'adsorption tels que le pH, le temps de contact et la température ainsi que le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique.

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

Chapitre I**L'adsorption et le charbon actif****I.1. Introduction**

Ces derniers temps, l'utilisation du charbon actif a augmenté en raison de ces multiples avantages dans les différents domaines surtout dans le domaine de traitement des eaux et l'environnement. L'adsorption est l'une des technologies de séparation les plus importantes. Au cours de notre premier chapitre nous rappellerons quelques généralités sur le charbon actif et le procédé d'adsorption.

I.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. Les substances liées sont appelées adsorbats et les solides sur lesquels l'adsorption se produit sont appelés adsorbants. Ce phénomène se produit naturellement en raison des forces présentes à la surface du solide. [6]

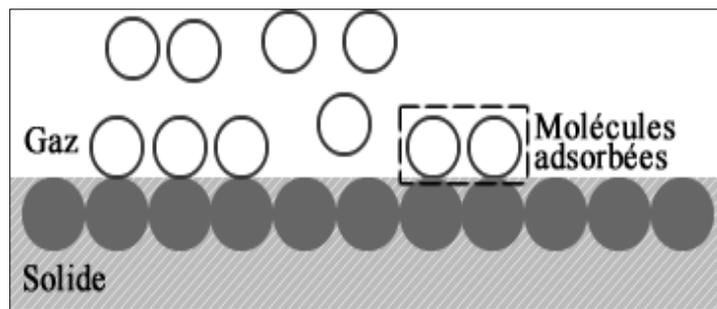


Figure I. 1: principe du phénomène de l'adsorption. [7]

I.2.1. Différents types d'adsorption

Le type de liaison formée et la quantité d'énergie libérée lorsque la molécule est maintenue sur une surface solide distinguent deux types d'adsorption, la physisorption et la chimisorption sont mentionnées dans le tableau suivant : [8]

Tableau I. 1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [9]

Paramètre	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Quelque Kcal/mol	Quelque dizaine de Kcal/mol
Nature de liaison	Vander waals	Covalente
Température	Relativement basse comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature des couches	Formation de monocouche ou multicouches	Formation de monocouche

I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont : [10]

- Nature de l'adsorbant.
- Nature de l'adsorbat.
- La température.
- Influence du pH.
- Surface spécifique.

I.2.3. L'isotherme d'adsorption

L'isotherme est une fonction qui décrit la quantité adsorbée Q_e en fonction de la concentration C à température constante, [11] il est essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant, pour pouvoir analyser les procédés d'adsorption, la quantité de produit adsorbé ou la capacité d'adsorption est exprimée par la relation suivante : [12]

$$Q = \frac{(C_o - C_{eq}) * v}{m} \quad (I.1)$$

Sachant que :

Q : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du soluté adsorbé en (mg/l).

C_{eq} : Concentration du colorant à l'équilibre dans la solution en (mg/l).

V : Volume de la solution (ml).

m : Masse du support(g).

I.2.4. Classification des isothermes

Selon Giles et Coll. On distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). [13] La figure (I.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes :

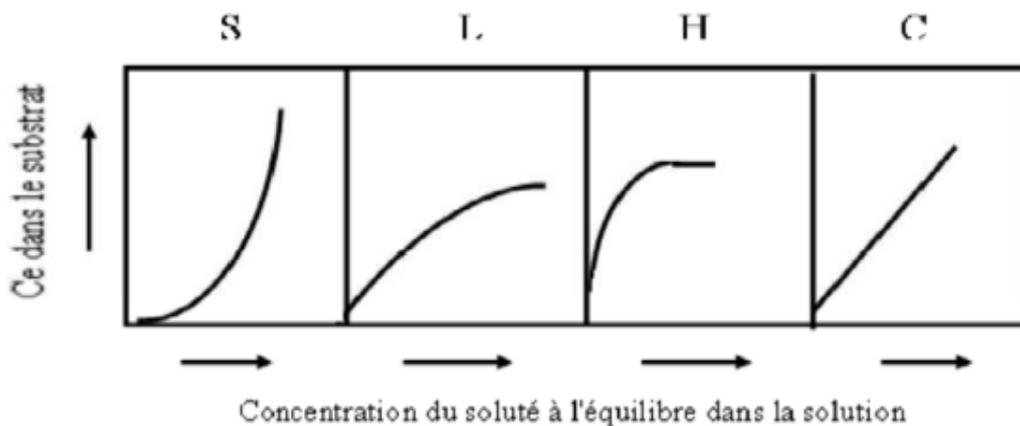


Figure I. 2 : La classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [14]

- **Les isothermes de types S**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une concavité tournée vers le haut. Ce phénomène favorise les molécules de soluté qui sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel ou bien les molécules qui se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant. [15]

- **Les isothermes de types L**

Les isothermes de classe L présentent une courbe concave, cette courbe suggère une saturation progressive, ce qui indique une diminution des sites libres de l'adsorbant au cours de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales. [15]

- **Les isothermes de type H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. [15]

- **Les isothermes de type C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. [15]

I.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes ont été proposés pour l'étude de l'adsorption, chaque modèle repose sur des hypothèses et des approximations. La modélisation des isothermes d'adsorption est exprimée sous formes d'équations mathématiques. Parmi les modèles les plus utilisés on cite :

I.2.5.1. Modèle de Langmuir

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption en une seule couche avec une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites. Enfin chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté, donc il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Le modèle est défini par la relation suivante : [16]

$$q_e = \frac{K b C_{eq}}{1 + K C_{eq}} \quad (I.2)$$

avec :

q_e : la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg/g).

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

b : la quantité maximale de saturation de l'adsorbant (mg/g).

K : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de LANGMUIR est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_e \quad (I.3)$$

Le tracé linéaire de C_e/q_e en fonction de C_e permet d'obtenir à la fois la capacité d'adsorption maximale correspondant à la couverture monocouche complète b (mg/g) et la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption K_L (L/mg). La constante K_L dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

I.2.5.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle d'adsorption est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations non linéaires suivantes : [17]

$$q_e = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.4)$$

Avec :

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

q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich.

$1/n$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante :

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

On note que $1/n$ représentant l'intensité de l'adsorption et le type d'isotherme (irréversible ($1/n = 0$), favorable ($0 < 1/n < 1$) et défavorable ($1/n > 1$)). [18]

I.2.6. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la variation de la quantité de soluté adsorbé par un adsorbant en fonction du temps de contact. Sa modélisation permet d'identifier les mécanismes qui contrôlent la vitesse d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide (adsorbat) à la phase solide (adsorbant).

Deux modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux : [19]

I.2.6.1. Modèle cinétique pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo première ordre exprimée par la relation suivant : [20]

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (I.6)$$

Ou ;

k_1 : constante de vitesse d'adsorption (min^{-1}).

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

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

t : temps (min).

Après l'intégration de l'équation précédant on obtient

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (I.7)$$

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Log}(Q_{eq} - Q_t)$ en fonction du temps (t) donne une droite de pente égale à $\frac{K_1}{2.303}$ et une ordonnée à l'origine égale à $\text{Log}(Q_{eq})$, comme montré dans la Figure suivante :

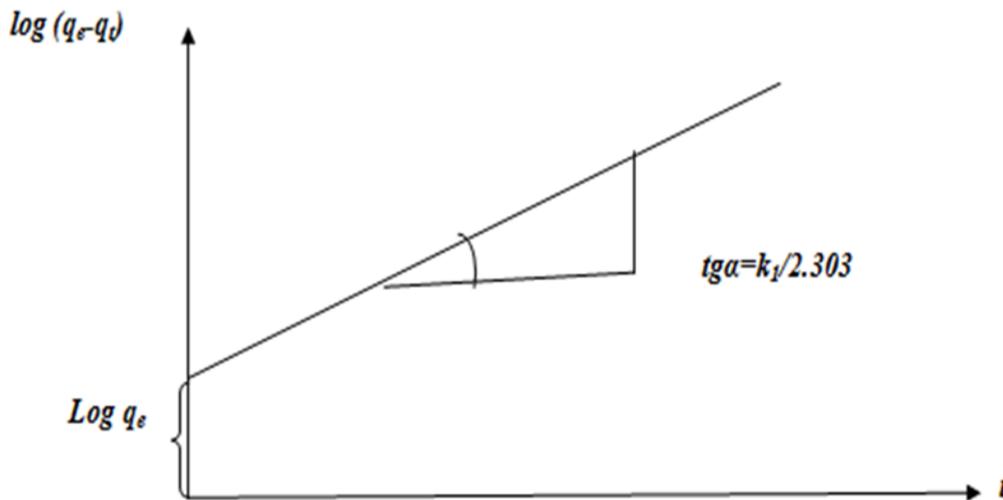


Figure I. 3: représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier.

I.2.6.2. Modèle cinétique pseudo deuxième ordre

Ce modèle permet de caractériser la cinétique d'adsorption en admettant une adsorption rapide du soluté sur les sites d'énergie élevée et une adsorption relativement lente sur les sites d'énergie faible.

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est exprimé selon l'équation : [21]

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (I.8)$$

Avec :

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

Après intégration, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.9)$$

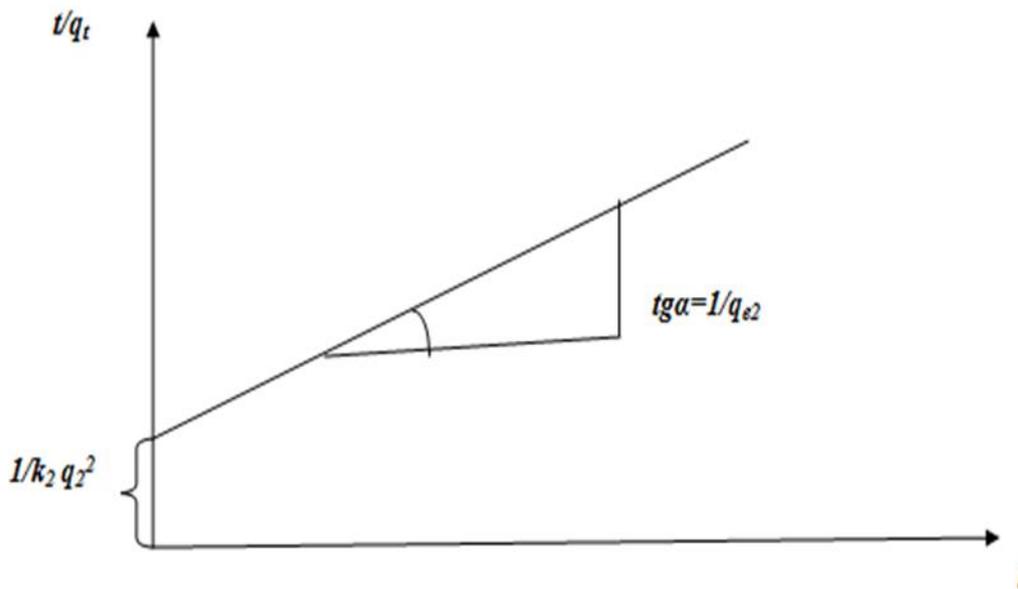


Figure I. 4: Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Le tracé de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $\frac{1}{q_e}$

et d'ordonnée, à l'origine, égale à $\frac{1}{K_2 q_e^2}$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation. (Voir figure I.4).

I.2.6.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Le paramètre de vitesse de diffusion intra-particule est donné par l'équation suivante : [22]

$$q_t = k_{int}t^{1/2} + C \quad (I.10)$$

Avec :

K_{int} : constante de la vitesse de diffusion (mg/g.h^{1/2}).

C : ordonnée à l'origine.

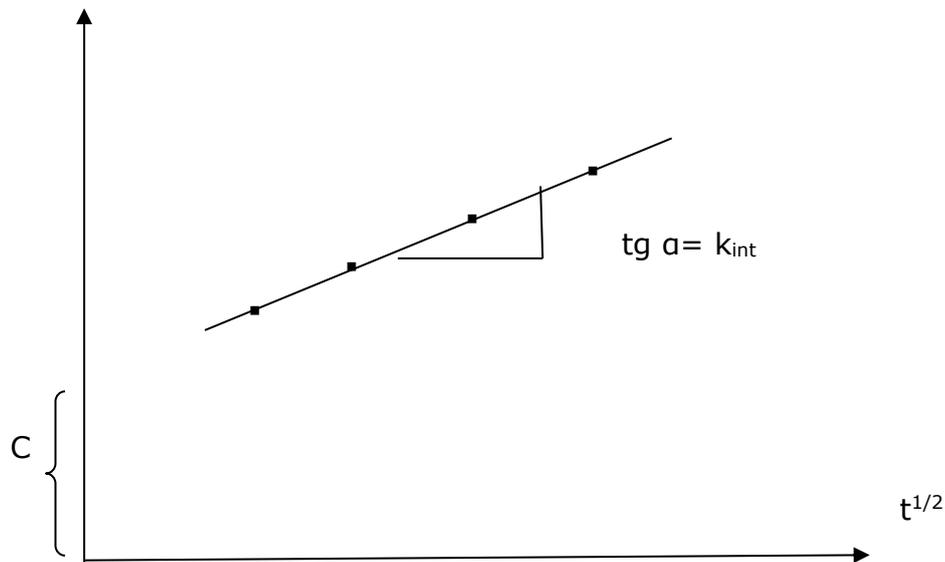


Figure I. 5: Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intra-particule.

I.2.7. Paramètres thermodynamiques

D'une façon générale une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre. Dans le cas d'une réaction d'adsorption de molécules sur une surface, la variation globale d'énergie libre qui en résulte peut s'écrire selon l'équation de Gibbs. [23]

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (I.11)$$

C'est l'énergie d'adsorption de Gibbs, qui est composée de deux termes, un terme enthalpique (ΔH°) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface absorbante, et un terme entropique (ΔS°) qui exprime la modification et l'arrangement des

molécules dans la phase liquide et sur la surface. La relation thermodynamique (eq.11) associé à la relation de Vant Hoff (eq.12) nous permet d'aboutir à l'équation (eq.13). [24]

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (\text{I.12})$$

$$\ln K_d = \left(-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \right) + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (\text{I.13})$$

Avec :

K_d : constante de distribution d'adsorption.

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

T : température (K).

I.3. Adsorbants

Les adsorbants sont nécessairement des solides microporeux ou mésoporeux, présentent des surfaces par unité de masse importantes. [25] De manière générale seuls les adsorbants ayant une forte capacité d'adsorption présentent un intérêt pour les applications industrielles. [26] Il existe quatre principaux types d'adsorbants les plus utilisés dans le domaine Industriel : zéolithe, alumine activée, gel de silice et charbon actifs.

Tableau I. 2 : caractéristiques des principaux adsorbants industriels. [27]

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.3.1. Généralité sur le charbon actif

Le charbon actif est une matière d'origine végétale ou animale qui a subi un traitement particulier (carbonisation, activation) dans le but de lui faire acquérir la propriété d'adsorbant des gaz, des vapeurs, des liquides ou des solutés. [28] Ils ont toujours joué un rôle majeur dans les activités humaines industrielles et agricoles ainsi que dans les activités domestiques.

Le charbon actif a une capacité d'adsorption très élevée et joue un excellent rôle dans la purification de l'eau, la décoloration du sucre, la récupération des solvants volatils, la fixation des colorants, le traitement des gaz. [29]

I.3.2. Classification de charbon

La méthode la plus facile pour pouvoir évaluer la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption c'est la classification selon la nature et la taille des pores de ces particules, a base granulométrie les charbons actifs sont : [30]

I.3.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre à une taille de particule typique inférieure à 0,1 nm et la taille commune de la particule varie de 0,015 nm à 0,025 nm. Il est moins cher que le charbon actif granulé et couramment utilisé dans le traitement de l'eau et des gaz. [31]

I.3.2.2. La forme granulé CAG

Les caractéristiques physiques du charbon actif granulaire varient d'un produit à l'autre. Il peut être sous forme granulaire ou extrudée. [32] Ce type de charbon actif est couramment utilisé dans les installations de traitement de l'eau où le lit de carbone granulaire permet d'éliminer les goûts, les couleurs, les odeurs. le CAG plus adapté que le CAP pour diverses applications. [33] Ce traitement est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. [34]



Figure I. 6:les formes des charbons actifs. [35]

I.3.3. La porosité

La texture et la capacité d'adsorption d'un charbon actif peut être défini par deux paramètres nécessaire :

I.3.3.1. La structure poreuse

Généralement, On peut définir un solide poreux par son volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide, Selon la classification d'union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), les tailles de pores divise en 3 groupes :[36]

- Les micropores de diamètre inférieur à 2 nm.
- Les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm.
- Les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

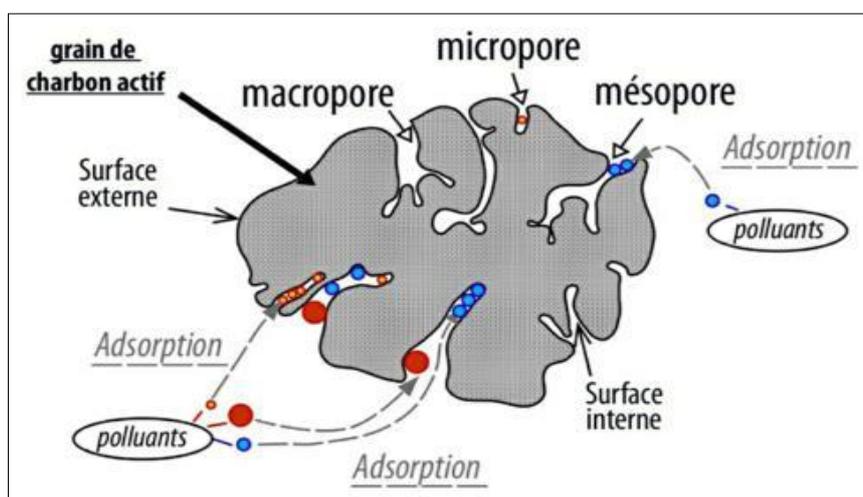


Figure I. 7:La texture du charbon actif. [37]

I.3.3.2. La surface spécifique

La surface spécifique est un paramètre fondamental pour la caractérisation des solides poreux. Elle est exprimée en m^2/g .

Tableau I. 3 :Répartition des pores d'un adsorbant. [38]

Type de pore	Rayon (nm)	Surface spécifique (m^2/g)	Volume massique (g/m^3)	Le rôle dans le phénomène d'adsorption
Micropores	< 2	600-1500	0.2-0.6	Se permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif
Mésopores	2-50	20-70	0.02-0.1	Se favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption
Macropores	> 50	0.5-2	0.2-0.8	Ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption

Chapitre II

Procédure expérimentale et résultats

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons d'abord réalisé une étude expérimentale sur la caractérisation de la structure poreuse d'un charbon actif préparé à partir d'un déchet végétale sous forme poudre. Ensuite, on va faire une application d'adsorption sur un polluant utilisé dans le domaine industriel textile qui est le Rouge de Nylosane en raison d'étudié les différents paramètres physico-chimiques tels que l'effet du temps de contact, l'effet du pH, l'effet de la température, enfin Nous effectuerons une modélisation isotherme et cinétique.

II.2. Caractérisations de charbon actif

Avant de commencer notre étude, il est bien d'évaluer la porosité et la surface accessible au bleu de méthylène afin de caractériser notre adsorbant.

II.2.1. L'indice d'iode

II.2.1.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité de l'adsorbant. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N. [39]

II.2.1.2. Méthode iodométrique

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle 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 :



II.2.1.3. 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 (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière avant son utilisation.

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 d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

II.2.1.4. La détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode de l'adsorbant, il faut :

- Une solution d'acide chlorhydrique de concentration 5%.
- Une solution d'iode 0,1 N.
- Une solution de thiosulfate de sodium de concentration 0,1 N.

Peser 0,2 g 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 d'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 mL de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter pendant 30 secondes rigoureusement, filtrer, ensuite écarter 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 thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 mL d'amidon fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et calculer la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = \left(\frac{0.001 \times V'}{2} \right) \quad (\text{II.3})$$

Et le facteur de correction D qui est donné par la relation suivant :

$$D = \left(\frac{0.01}{R} \right)^{0.165} \quad (\text{II.4})$$

On calcul l'indice d'iode suivant l'équation :

$$\text{Indice d'iode (mg/g)} = \frac{[1269.1 - (V' \times 27.92)] \times D}{m} \quad (\text{II.5})$$

m : la masse de l'adsorbant charbon actif

V' : le volume de thiosulfate après l'adsorption (mL).

II.2.2. L'indice de 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 de bleu de méthylène est égale à 1 mg/L. [40] L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux, la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 119Å. [41]

II.2.2.1. Préparation de la solution de bleu de méthylène

Pour déterminer l'indice de bleu méthylène on prépare les solutions suivantes :

- Une solution d'acide acétique (0,25%)
- Une solution d'acide acétique (50%) ;
- Une solution de BM de concentration (1200mg /L) ;
- Pipeter des concentrations différentes de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec acide acétique (0,25%) jusqu'à trait de jauge (1L)

II.2.2.2. Protocole de l'indice bleu méthylène

Pour déterminer l'indice de BM, on pèse 0,1g de charbon actif a été mis en contact avec 25 mL de solution de BM de la concentration 1200 mg/L, le mélange est agité pendant 30 min, ensuite centrifugé et analysé par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$

On Calcule l'indice de BM par la relation suivante :

$$\text{Indices BM} = \frac{(1200 - C_{eq})V}{1000m} \quad (\text{II.6})$$

m : la masse du charbon actif (0,1 g).

V : le volume de solution (25mL).

II.2.2.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Pour déterminer l'indice de bleu de méthylène on doit réaliser une courbe d'étalonnage. Tout d'abord, on commence par préparer une solution mère de concentration de 120 mg/L. Ensuite, on prépare une série de béchers de différentes concentrations de (3 g/L à 12 g/L), puis on lit l'absorbance. Les résultats sont montrés dans le tableau (II.1) et la figure (II.1).

Tableau II. 1: L'établissement de la courbe d'étalonnage de l'indice de BM

C (g/L)	3	5	9	12
Abs	0,30	0,62	0,94	1,25

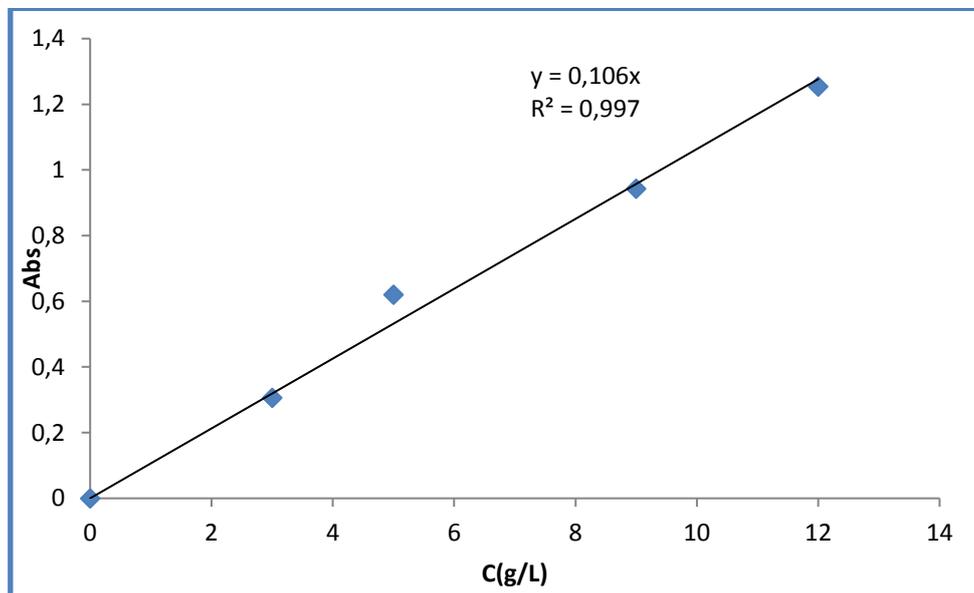


Figure II . 1: Courbe d'étalonnage de l'indice du bleu méthylène.

La courbe représente la relation entre l'absorbance et la concentration avec une équation de $y=0.106x$, cette équation nous permettons de calculer la concentration inconnue de la solution pour la détermination de l'indice de bleu méthylène.

II.2.3. La surface accessible de bleu de méthylène**II.2.3.1. Détermination de surface accessible de bleu méthylène**

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface spécifique d'un adsorbant, de ce fait une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agitée avec 25 ml de solution en bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On trace l'isotherme de Langmuir linéarisée et on détermine la capacité maximale, la surface spécifique est calculée par l'équation suivante : [42]

$$S_{BM} = \frac{b N S}{M_m} \quad (II.7)$$

Avec :

S_{BM} : la surface spécifique (m^2/g).

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

N : le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

M_m : la masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($319,86 \text{ g/mol}$).

II.2.3.2. La courbe d'étalonnage de bleu méthylène

Dans le but de préparer une solution de bleu méthylène et à l'aide d'une balance analytique, 0,1 g de produit a été dissolvé dans 1L de l'eau distillé, à partir de solution préparer, des étalons concentrations allant de 1 à 6 mg/L, Chaque étalon a été analysé par un spectrophotomètre ultra-violet / visible à la longueur d'onde de 665 nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.2) et représentés graphiquement sur la figure (II.2)

Tableau II. 2 : L'établissement de la courbe d'étalonnage de bleu méthylène.

C (g/L)	0	1	2	3	4	5
Abs	0	0,20	0,38	0,55	0,74	0,92

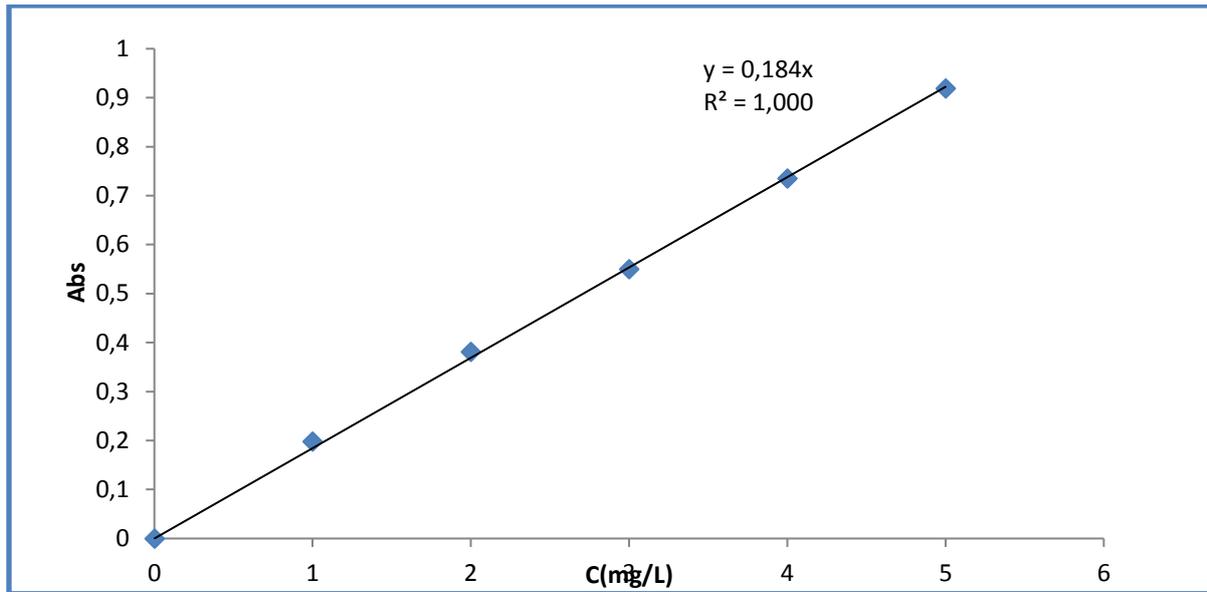


Figure II. 2: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

La courbe représente la relation entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination $R^2=0.999$, ce qui indique un bon ajustement linéaire et une équation $y=0.184x$.

II.2.3.3. L'isotherme de Langmuir

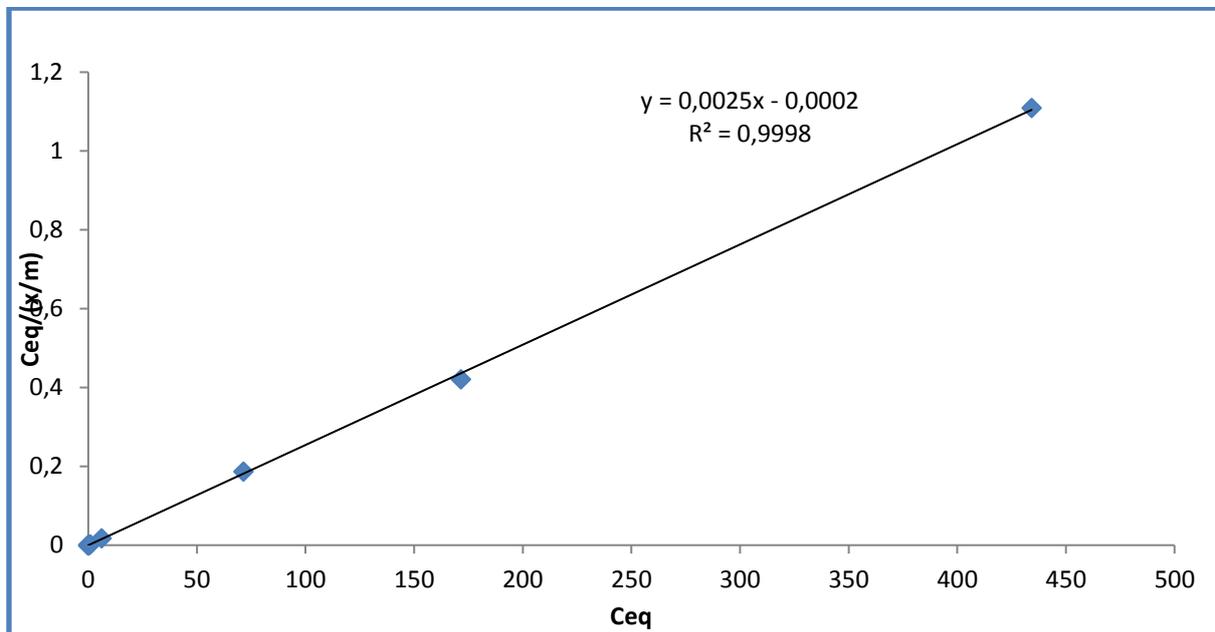


Figure II. 3: L'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène.

D'après l'isotherme de Langmuir, on calcule la capacité maximale d'adsorption qu'on a trouvé $b=400$ (mg/g).

Tableau II. 3 :caractéristiques physicochimiques d'adsorbant.

L'indice d'iode (mg/g)	L'indice de bleu de méthylène (mg/g)	La surface spécifique S_{BM} (m ² /g)
1053,29	276,04	896

D'après le tableau et selon la description technique de SILEX INTERNATIONAL sur le critère de qualité d'un charbon actif qui montre que l'indice d'iode doit être supérieur à 950 (mg/g), on a obtenu un indice d'iode égale à 1053.29 mg/g ce qui indique que notre charbon présente une microporosité importante.

De plus selon résultat de l'indice de bleu méthylène nous avons obtenus une valeur de 276.04(mg/g) qui est un résultat favorable présente une mésoporosité importante. Ensuite la surface de bleu méthylène indique que notre adsorbant présent une grande capacité d'absorbance envers les molécules de taille inférieure à 119 Å².

II.3. Adsorption de Rouge de Nylosane

II.3.1. Le Rouge de Nylosane

Le colorant Rouge Nylosan (**N-2RBL**) (Acid Red 336) est un colorant anionique (acide) azoïque, portant un groupement de type sulfonate (SO₃⁻). Il est cristallisé sous la forme de son sel de sodium. [43, 44, 45] Son nom selon la nomenclature est sodium 6-amino-5-[[4-chloro-3-[[2,4- dimethylphenyl) amino] sulphonyl] phenyl]azo]-4-hydroxynaphthalene-2-sulphonate,sa formule chimique : C₂₄H₂₄ClN₄O₆S₂.Na. Sa structure chimique est représentée sur la figure et ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II.4.

Le Rouge Nylosan (N-2RBL) nous a été fourni par la société TINDAL de M'SILA ALGERIE (acheté à la compagnie Clariant). Les propriétés principales du Rouge de Nylosan Figure (II.4) et (II.5) sont rapportées dans le Tableau (II.4).

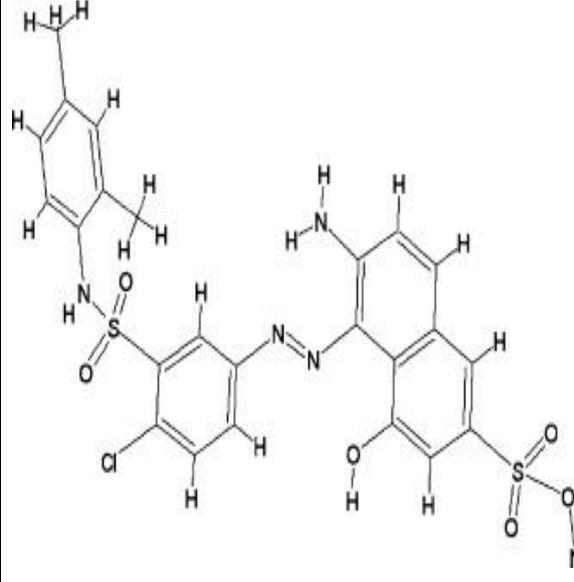
	
<p>Figure II . 5: Rouge de Nylosane.</p>	<p>Figure II . 4 : Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.</p>

Tableau II. 4: Propriétés du Rouge Nylosane N-2RBL.

Formule chimique	CH ₂₄ CIN ₄ O ₆ S ₂ Na
Masse molaire	587.97 g/mol
Langueur d'onde	500 nm
Solubilité dans l'eau	80g/L (90C°)
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
pH	10-11 (20C°)

II.3.2. Toxicité

Le Rouge de Nylosane est un colorant très toxique pour l'environnement et les organismes aquatiques, la valeur de la DL50 pour les espèces rats est supérieure à 5000 mg/kg, et la CL50 pour les espèces poissons est de 90 mg/g, donc Il peut également contribuer à la pollution des sols et des eaux souterraines. [46]

II.3.3. L'utilisation

Le Rouge de Nylosane est un colorant organique utilisé dans diverses applications industrielles telles que la teinture de textiles, la coloration de plastiques, caoutchoucs , la fabrication d'encres et de peintures.

II.3.4. La courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane (N-2RBL)**II.3.4.1. Etude Spectre d'absorption en UV-visible**

A l'aide d'un balayage spectral entre 200 nm et 800 nm d'une solution de Rouge de Nylosane de 100 mg/L. Ce spectre montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption de Rouge Nylosane est $\lambda = 500\text{nm}$, cette valeur est en relation avec les liaisons azoïque et les bandes d'adsorption dans la région UV.

II.3.4.2. Loi de beer lamber

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[47].

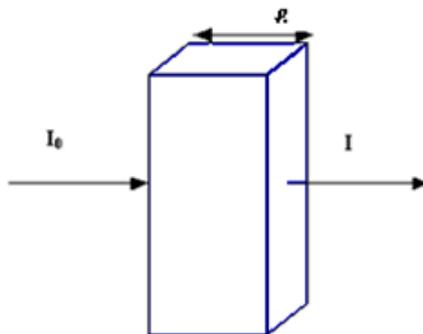


Figure II . 6:Cuve UV.

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

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = (1/T) = KC\ell \quad (\text{III.8})$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité du composé.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I₀: intensité massique du composé dosé.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

II.3.5. Etablissement la courbe d'étalonnage

II.3.5.1. Préparation des solutions mère Rouge de Nylosane

Pour préparer la solution mère de N-2RBL, à l'aide d'une balance analytique et spatule, on pèse 0.25 g du Rouge de Nylosane, on met cette quantité dans une fiole jaugée (250 ml) et on ajoute l'eau distillé avec l'agitation jusqu'à le trait de jauge. Les solutions filles utilisées sont obtenues par dilution de la solution mère du Rouge de Nylosane en se basant sur la loi de dilution des solutions.

II.3.5.2. Préparation des solutions filles

A partir de la solution mère, des étalons avec des concentrations allant de 5 à 80 mg/L ont été préparés. Chaque étalon a été analysé par un spectrophotomètre ultra-violet / visible à la longueur d'onde de 500 nm, qui a été déterminée par balayage. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.5) et représentés graphiquement sur la figure (II.7).

Tableau II. 5: L'établissement de la courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane

C(mg/L)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Abs	0	0,075	0,144	0,234	0,389	0,492	0,647	0,753	0,890	1,016

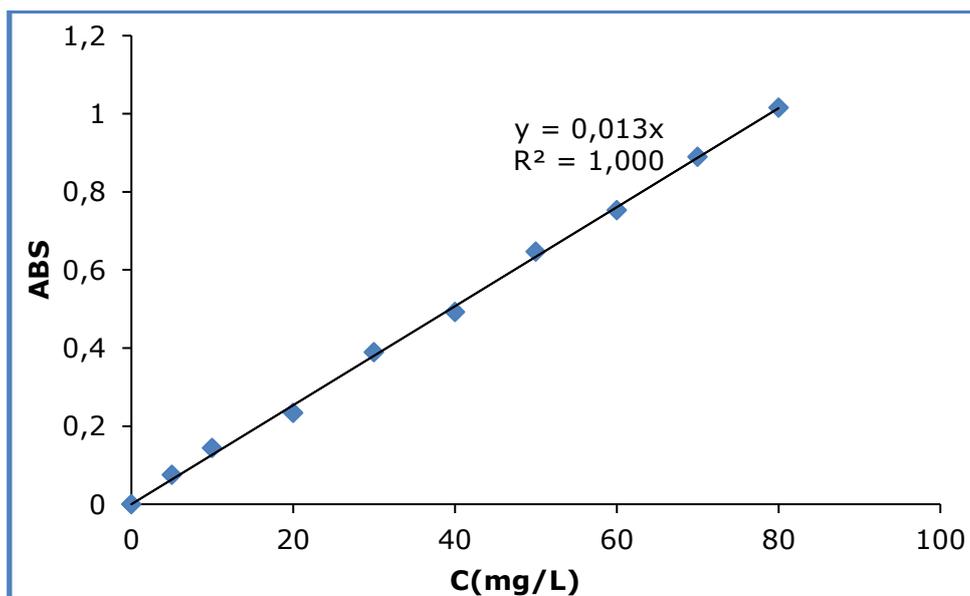


Figure II . 7:Courbe d'étalonnage de Rouge de Nylosane.

On observe que la courbe donne une équation de la droite : $A = 0,013C$ qui représente l'absorbance en fonction de la concentration du Rouge de Nylosane, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,999$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'équilibre (C_{eq}) d'une solution donnée.

II.3.6. Etude de l'adsorption de Rouge de Nylosane

II.3.6.1. Effet de pH

Plusieurs études ont montré que le pH est un facteur important pour contrôler le processus d'adsorption et déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques. [48]

Dans une série des béchers on introduit 20mL de solution du Rouge Nylosane (50mg/L), ajusté les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 avec l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentration (0,1 N) auxquelles nous avons ajouté une masse de 0,02 g de notre charbon. L'ensemble est agité pendant 4h, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats sont mentionnés dans le tableau (II.6) et représentés sur les figures (II.8).

Tableau II. 6: Effet du pH sur l'adsorption du N-2RBL.

pH	2	4	6	8	10	12
Qe (mg/g)	40,84	31,15	31,00	29,76	24,07	21,69

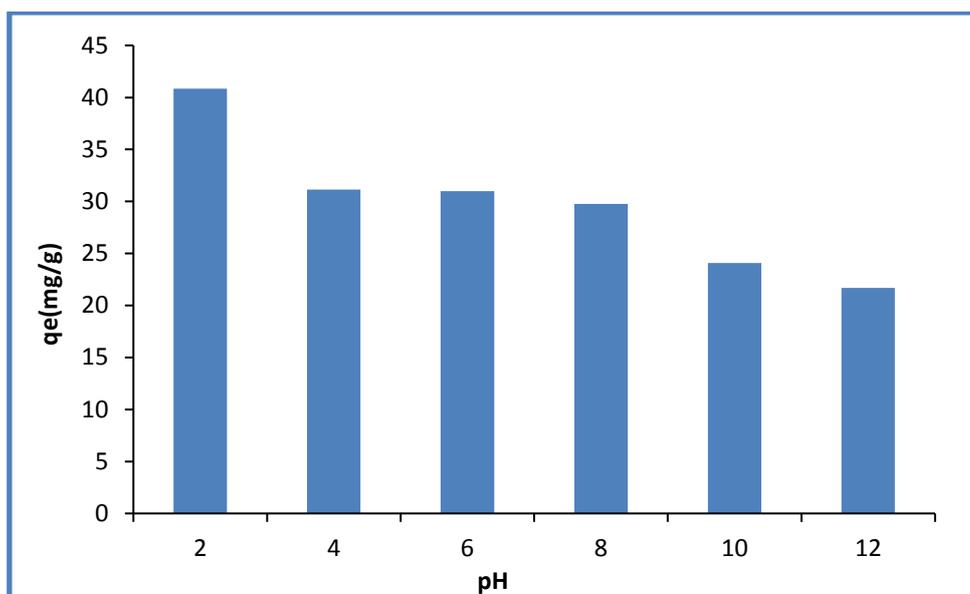


Figure II . 8:La quantité adsorbée en fonction de pH.

D’après la figure on constate que la quantité de colorant adsorbée est maximale pour un pH acide égal à 2. Sur la base de ce résultat, ce pH va être établi comme un pH optimal.

II.3.6.2. Effet de temps

Dans le but de déterminer le temps optimal de contact entre l’adsorbant et l’adsorbat, nous avons préparé deux solutions de Rouge de Nylosane de concentration égale 50 mg /L et 100 mg/L.

Dans une série des béchers, nous avons prélevé 20 mL de la solution préparée mise en contact avec 0,02g de charbon actif. Les solutions ont été agitées au bout de 10 min à 240 min, puis centrifugé en vue de séparer l’adsorbant du l’adsorbat, et analysé à l’aide spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (II.7) et représentés graphiquement sur la figure (II.9).

Tableau II. 7 : Étude de temps d’équilibre de l’adsorption de Rouge de Nylosane.

Temps(min)		10	20	30	40	60	90	120	180	240
Qt(mg/g)	C=50(mg/L)	26,38	28,38	29,31	30,23	34,54	35,85	37,31	40,15	40,85
	C=100(mg/L)	52,23	53 ,85	57,92	58,77	61,08	62,15	64,69	69,62	71,00

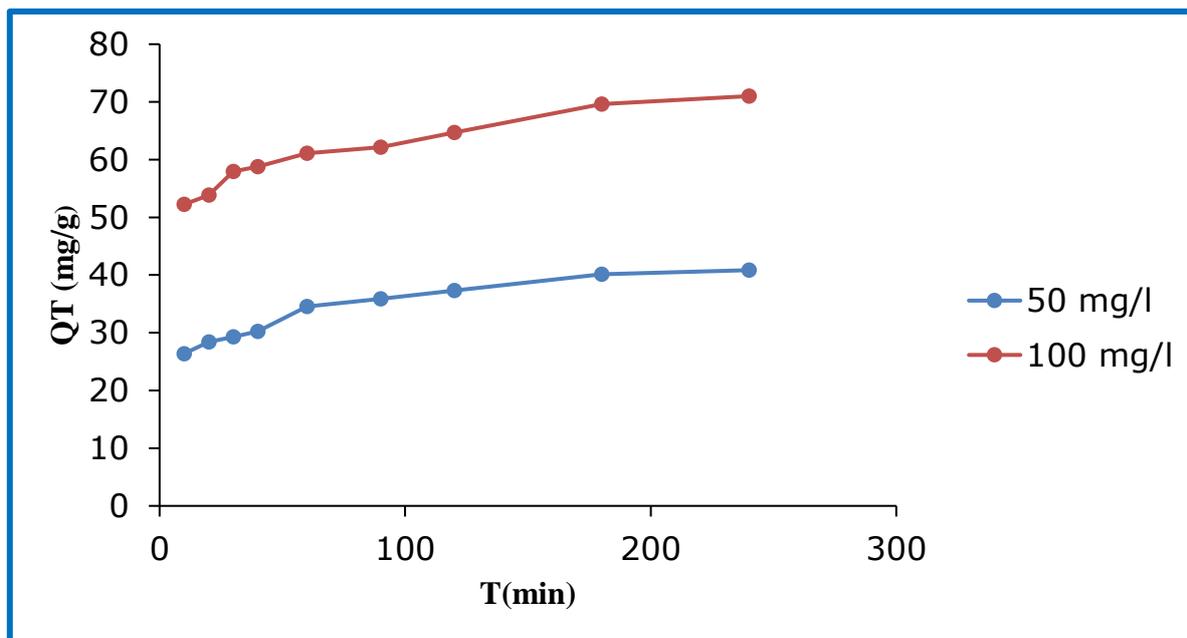


Figure II . 9: Evolution de taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.

La figure II.9 indique, que le temps à une influence sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par notre charbon actif. Nous remarquons que l'adsorption a été rapide durant les 120 premières minutes, suivies d'une augmentation progressive avec le temps de contact de 180 min.

Les résultats obtenus montrent que 180 min est le temps nécessaire pour atteindre un palier de saturation de charbon actif. L'expérience a été réalisée pour deux concentrations pour s'assurer que le temps d'équilibre est valable même si les concentrations changent.

II.3.6.3. Etude de La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est un paramètre important pour déterminer la quantité de colorant adsorbée à un intervalle de temps de contact optimisé.

Trois modèles cinétiques sont utilisés dans ce travail afin d'étudier le processus d'adsorption. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre. Les résultats sont mentionnés dans les tableaux (II.8) représentés sur les figures (II.10), (II.11), (II.12).

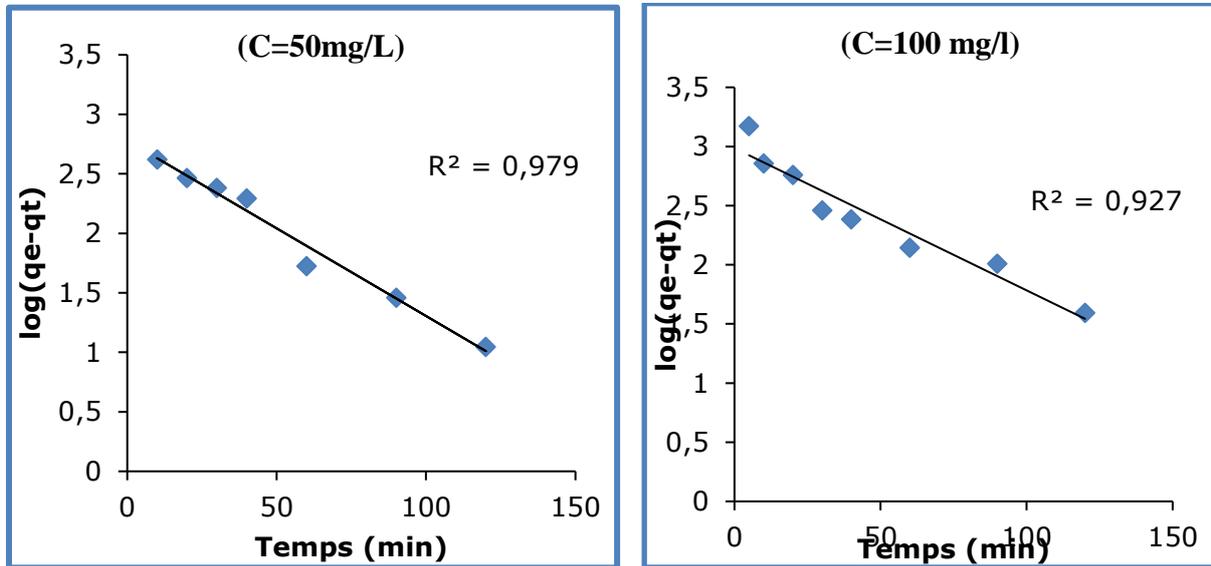


Figure II . 10 : Cinétique de pseudo- premier ordre pour l'adsorption de N-2RBL .

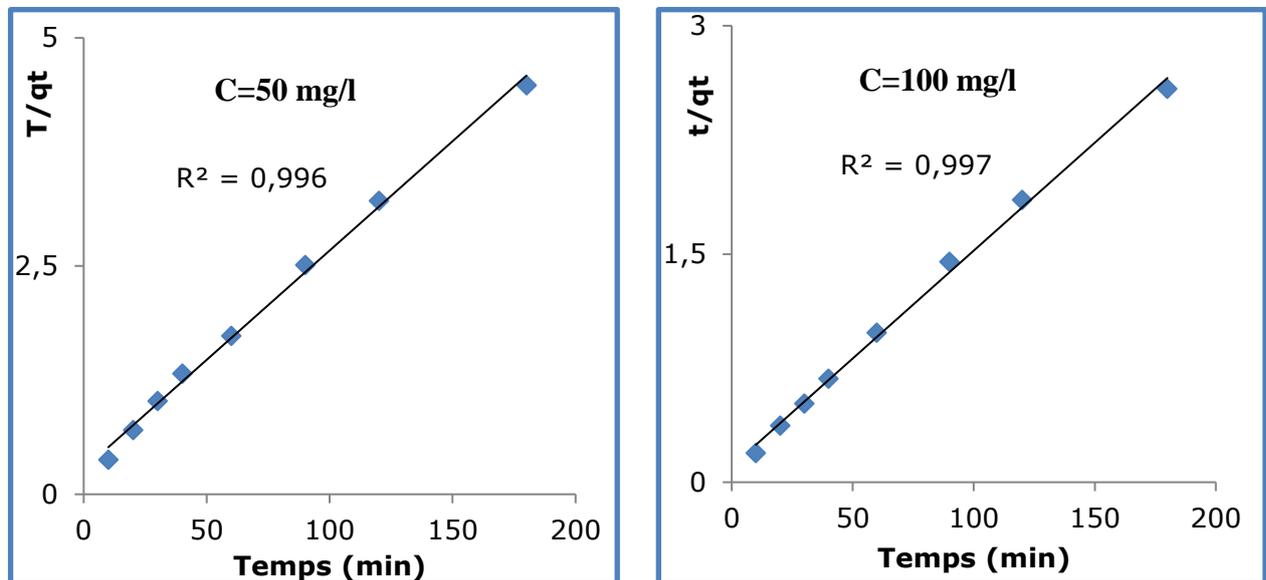


Figure II . 11 : Cinétique de pseudo deuxième ordre pour l'adsorption de N-2RBL.

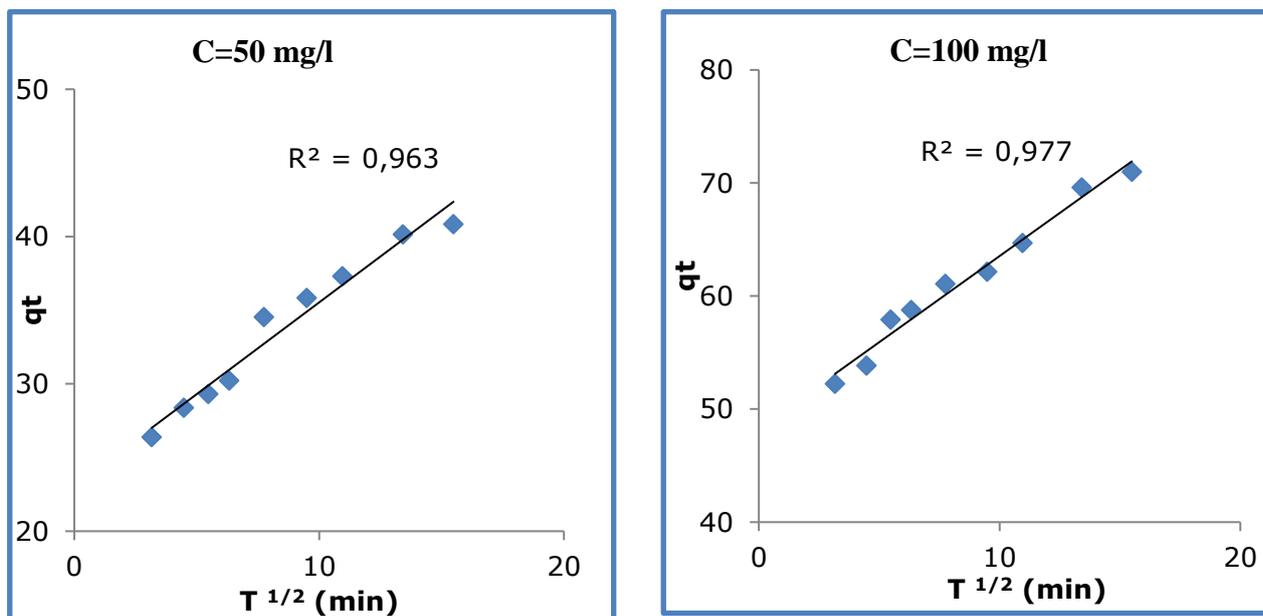


Figure II . 12 : Cinétique de diffusion intra-particulaire pour l’adsorption de N-2RBL.

Tableau II. 8 : résultats de cinétique d’adsorption de Royge de Nylosane.

Concentration (mg/l)		50	100
Qexp (mg/g)		40,154	61,615
Pseudo 1 ^{ère} ordre	Qe calculé(mg/l)	16,103	19,786
	K ₁ (min ⁻¹)	0,015	0,012
	R ²	0,979	0,927
Pseudo 2 ^{ème} ordre	Qe calculé(mg/l)	41,666	71,428
	K ₂ (g/mg.min)	0,002	0,002
	R ²	0,996	0,997
Diffusion intraparticulaire	k _{int} (mg/g)	1,245	1,524
	C (mg/g)	23 ,08	48,295
	R ²	0,963	0,977

L'ajustement linéaire de $\log (q_e - q_t)$ convient au vu des valeurs de coefficient de détermination sont ($R^2 > 0.90$). Par contre les valeurs de quantité adsorbée calculée, Q_{cal} , sont inférieure à celles obtenues expérimentalement Q_{exp} . Ceci confirme que le modèle n'est pas en totale adéquation avec les résultats. [49]

Le tracé de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec des coefficients de détermination plus élevé ($R^2 > 0.99$), et les valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux pour ces deux concentrations [50]. On peut conclure que l'adsorption du Rouge de Nylosane suit bien le modèle du pseudo-second ordre.

De plus, la diffusion intraparticulaire donne une droite qui ne passe pas par l'origine avec une constante C supérieure à 0. Ceci indique que cette étape de diffusion n'est pas la seule étape limitante de la cinétique d'adsorption.

II.3.6.4. Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit la relation entre la quantité d'adsorbat présente sur la surface d'adsorbant q_e en fonction de la quantité d'adsorbat restant dans la solution après l'équilibre d'adsorption à une température fixée. Afin d'étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des béchers contenant 20 mL de solution de concentration qui varient entre 50 mg/L à 700 mg/L auxquelles on a ajouté 0.02g d'adsorbant et ajusté à un pH=2, et agité pendant 3h, puis centrifugé et analysé.

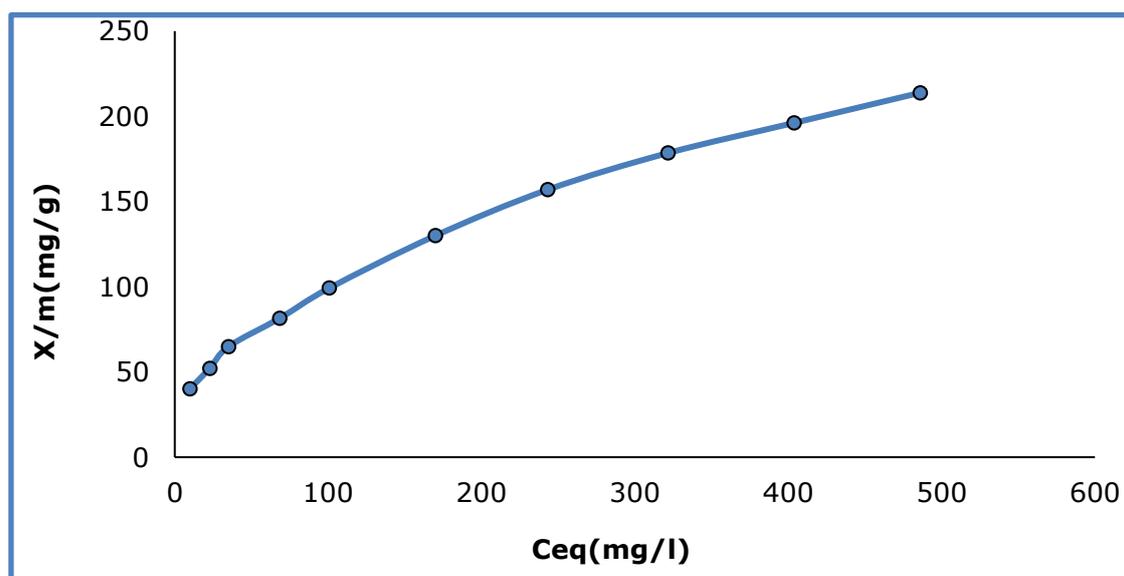


Figure II . 13 : Isotherme d'Adsorption du Rouge de Nylosane sur le charbon actif.

L'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure II.13. Selon la classification de Giles, il s'agit d'un isotherme de type «L». Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles et la quantité adsorbée et la concentration d'adsorbat ont une relation de détermination positive jusqu'à atteindre un palier qui indique la saturation des sites de la surface.

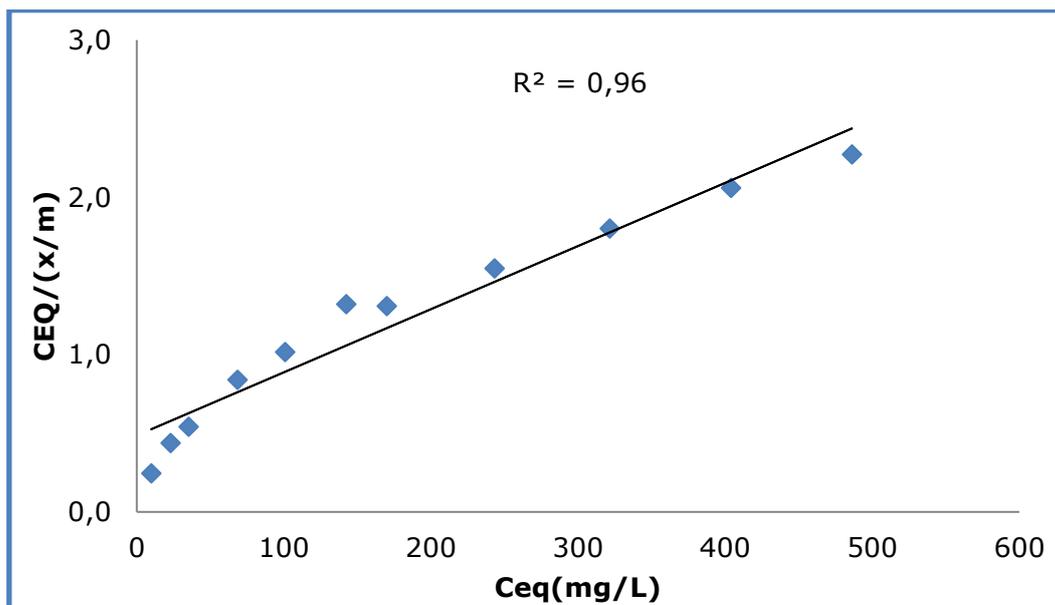


Figure II . 14: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de N-2RBL.

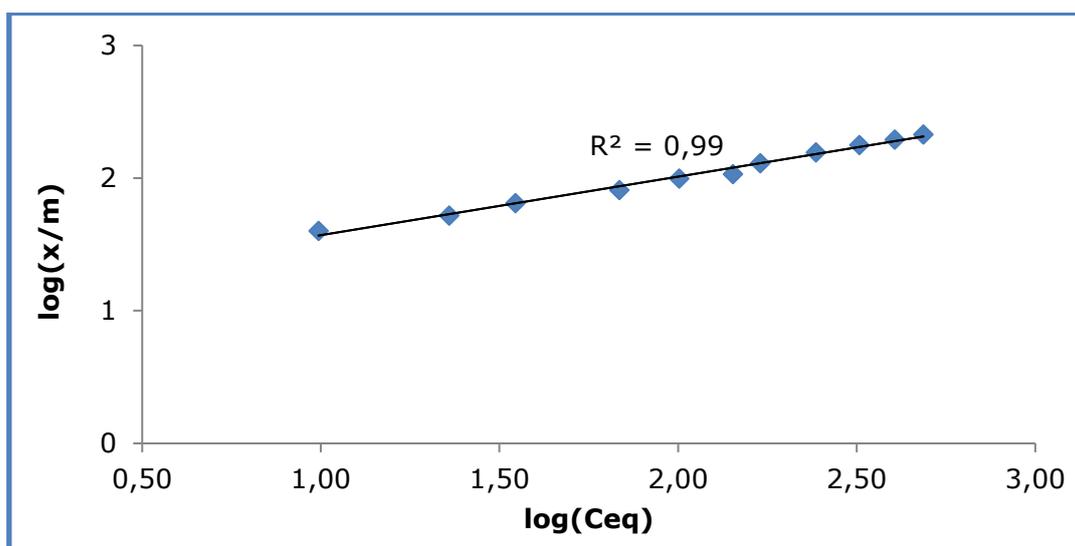


Figure II . 15:Modèle de Freundlich pour l'adsorption de N-2RBL.

Tableau II. 9 : Paramètres de Freundlich et de Langmuir d’adsorption du N-2RBL.

Model de Freundlich			Model de Langmuir		
Y=0.441x+1.129			Y=0.004x+0.486		
N	K _f (L/mg)	R ²	b (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
2.25	13.46	0.994	250	0.008	0.960

Le tableau II.9 indique que le modèle de Freundlich a un coefficient de détermination de 0,990 avec valeur de n supérieure à 1 (n=2.28) ce qui suggéré que les sites d’adsorption sont hétérogènes de plus, le modèle de Langmuir a un coefficient de 0,943 avec un capacité d’adsorption de 250 mg/g. En fin on peut conclue que le model de Freundlich est le mieux adapté avec le type d’adsorption du Rouge de Nylosane.

Le tableau **II.10** regroupe quelques résultats obtenus par plusieurs chercheurs. Nous pouvons dire que les capacités d’élimination des substances considérées varient largement en fonction de l’adsorbant utilisé.

Tableau II. 10 : Comparaison des capacités d'adsorption de Rouge de Nylosane sur différents adsorbants.

Adsorbant	b (mg/g)	Référence
charbon actif à partir de Marc de café	278.551	[51]
charbon actif à partir de Les feuilles d’artichaut	227.27	[7]
Les grain des figues de barbarie (biosorbant)	59.88	[53]

II.3.6.5. Etude thermodynamique d’adsorption du Rouge de Nylosane (N-2RBL)

Dans le but d’étudier l’influence de température sur l’adsorption du colorant Rouge de Nylosane. Des flacons contenant 20 (mL) de solution de Rouge Nylosane de concentration 100(mg/L) et pH = 2, plus 0,02 g du charbon sont placés dans un bain-marie muni d’un thermostat pour permettre le contrôle de la température (25, 40 et 55 °C), le tout est agité pendant 180 min, centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau (II.11) et la figure (II.16).

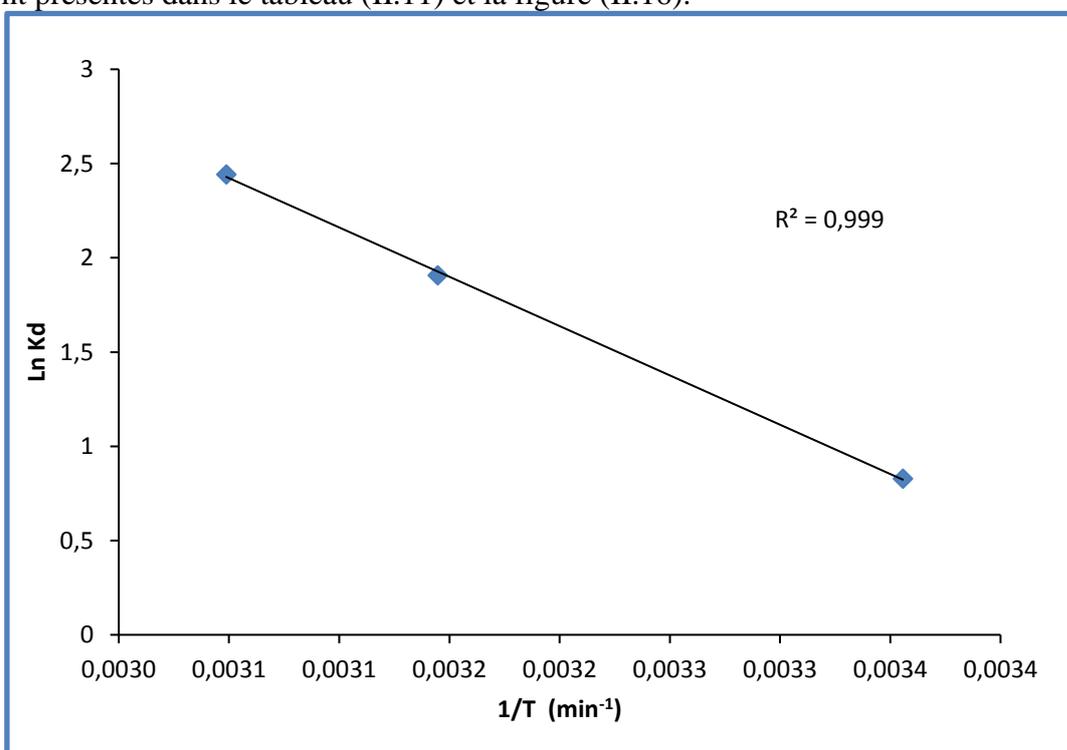


Figure II . 16:Evolution de Ln (Kd) en fonction de 1/T pour l’adsorption du RN.

Tableau II. 11:Paramètres thermodynamiques d’adsorption RN.

Equation	-ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/m ol)	ΔS° (KJ/mol)
	T=298K	T=313K	T=328K		
y= -5232.5x+1.10	2.05	5.04	6.66	26.89	0.11

D'après le tableau II.11, on remarque que les valeurs de ΔG° sont négatives donc c'est une adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable. Les valeurs positives de l'enthalpie et l'entropie ΔH° et ΔS° indiquent que l'adsorption est endothermique avec une certaine stabilité à l'interface adsorbant-adsorbat lors de la fixation des molécules de Rouge de Nylosane.

Conclusion Générale

Le charbon actif est reconnu pour ses propriétés uniques, en particulier sa structure poreuse et sa grande surface spécifique. Il est également un excellent adsorbant, qui peut être utilisé dans le traitement des eaux usées urbaines et industrielles et pour réduire les contaminants nocifs

les différents paramètres de caractérisation des charbons actifs tel que l'indice d'iode , l'indice de bleu de méthylène et la surface accessible au bleu de méthylène présentent des valeurs de 1053.29(mg/g) , 276.04(mg/g) et 896 (m²/g) respectivement.

L'étude des paramètres de l'adsorption en mode batch a servi à établir l'affinité de notre charbon actif vis à vis de rouge nylosane pour déterminer le temps d'équilibre et le pH. L'influence de pH a été très importante pour le potentiel d'adsorption ; plus le pH diminue, plus la capacité d'adsorption augmente. De ce fait, le pH = 2 est maintenu un pH optimal avec un temps de contact d'équilibre de 180 min, à température ambiante.

A la base de ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons constaté que le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme d'adsorption, avec un coefficient de détermination égale 0,99. La capacité d'adsorption maximale de rouge de nylosane est de 250mg/g.

La cinétique d'élimination du Rouge de Nylosane est en bon accord avec le pseudo-second ordre pour notre adsorbant étudié. Les paramètres thermodynamiques calculés tels que ΔG° , ΔH° et ΔS° ont montré que l'adsorption était spontanée et endothermique.

En conclusion, notre charbon actif est un matériau efficace pour adsorber le Rouge de Nylosane dissous dans une solution aqueuse.

References bibliographiques

- [1] Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, Removal of disperse dyes from textile wastewater using bio-sludge Bioresource Technol. 98 (2007) 1057-1066.
- [2] Rana, T, Gupta, S, Kumar, D, Sharma, S, Rana, M, Rathore, VS, Pereira, Ben M.J,(2004), Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, Environ, Toxicol, Pharmacol, 18 (1), 1-7.
- [3] Ali, M, Sreekrishnan, T.R, (2001), Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, Adv, Environ, Res, 5 (2), 175-196.
- [4] M.J. Ahmed, S.K. Dhedan, Equilibrium isotherms and Kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural Wastes-based activated carbons, Flui. Phas. Equil., 31 (2012).
- [5] A. REFFAS, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [6] DENDEN. R, CHIBANI. A, «Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir EriochromeT par charbon actif», Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [7] A.BELYACHI. « Elimination d'un colorant anionique par adsorption, electroagulation, fenton ». Thèse Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2016).
- [8] Rachidi, « Etude expérimentale de l'élimination du bleu de méthylène de l'eau par adsorption sur des déchets naturels (déchets de palmiers dattier) », 1994 ; Mekaoui, (2001)
- [9] R. CALVET, M. TERCE, J.C. ARVIEU, ANN. AGRON 31, (1980) p.385-427.
- [10] R.HAMANI, F.SABEUR, « Adosrption d'un colorant basique ,violet de méthyle 2B ,en solution aqueuse par un déchet végétal », Mémoire De Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [11] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu. Mise au point bibliographique : Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. Ann. 31, (1980), 413-427.

Références bibliographiques

- [12] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement – Applied Geochemistry, 22, (2007), 249-275.
- [13] S.TEBESSI, « Etude Cinétique et Thermodynamique de l'Adsorption d'un Colorant Organique Sur le Charbon Actif», Mémoire de Master, Université Larbi Ben M'hidi (Oum el bouaghi), (2011).
- [14] BOUALLA.N, et BENZIANE.A, «Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran » Afrique science 07(2) (2011), 56 – 73.
- [15] F.MESSEMECHE, « Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organique sur le charbon actif », Mémoire de Master, Université Biskra, 2014.
- [16] Scacchi C., Bouchy M., Foucaut J.F., O. Zahraa et Fournet R. Cinétique et catalyse, 2 ème Edition, Lavoisier, (2011). p : 373.
- [17] S. ATTOUTI. « Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants » .Thèse Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2013).
- [18] R.HAMANI, F.SABEUR, « Adosrption d'un colorant basique ,violet de méthyle 2B ,en solution aqueuse par un déchet végétal », Mémoire De Master, Université de Mostaganem,Algérie, (2021).
- [19] (P. K Malik, Dyes pigments 56 (2003) 239-249.
- [20] A.KOHEIL, « Activation d'un précurseur en vue de l'élimination des polluants organique dans les solutions simple et binaire », Mémoire Master, Université de Mostaganem, (2016).
- [21] N. SEDIRA. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », Mémoire de Magister, Université KasdiMerbah-Ouragla, 2013.
- [22] F.STOECKLI,M,V,L.RAMON, and Castilla, C.M. «Adsorption of Phenolic Compounds form Aqueous Solutions by Activated Carbons». Described by the Dubinin-Astakhov Equation .Langmuir, 17: 2001.

Références bibliographiques

- [23] 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).
- [24] 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).
- [25] F.BENAMRAOUI , « Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture », Mémoire de Magister, Université de Sétif, (2014).
- [26] E.Koller, Génie chimique, Edition Dunon (2001).
- [27] L.M.Sum et F.Meunier. Adsorption : aspects théoriques techniques de l'ingénieur ,(2007) .J 2 730.
- [28] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al. Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resources and Industrie*. (2015).
- [29] DENDEN. R, CHIBANI. A, « Étude de l'adsorption du colorant azoïque Noir Eriochrome T par charbon actif », Mémoire de Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [30] Sandhya Babel*, Tonni Agustiono Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials B* 97 (2003) 219–243.
- [31] Z. BAHNES. « Activation des noyaux de jujube pour l'obtention d'un charbon actif », Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2018).
- [32] B. BESTANI, Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante Saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganique, Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2005).
- [33] Hai, F.I., Yamamoto, K., Nakajima, F., Fukushi, K. Bioaugmented membrane bioreactor (MBR) with a GAC-packed zone for high rate textile wastewater treatment. *Water Research*, 45 (2011) 2199-2206.

Références bibliographiques

- [34] M. BENZEKRI BENALLOU, « Modélisation d'une colonne d'adsorption garnie de charbonactif granulé », Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2018).
- [35] GRIBI. Z, « Modélisation de l'isotherme d'adsorption de trois colorants sur un biosorbant » . Mémoire de master Université de Mostaganem, Algérie, (2021).
- [36] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques; thèse de doctorat ; Université de Toulouse, (2010).
- [37] H.BELLA, Elimination des colorants textiles par des ecorces d'amandes activées, Mémoire De Master, Université de Mostaganem, Algérie, (2017).
- [38] R.HAMANI, F.SABEUR, Adsorption d'un colorant basique ,violet de méthyle 2B ,en solution aqueuse par un déchet végétal, Mémoire De Master, Université de Mostaganem,Algérie, (2021).
- [39] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [40] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon
- [41] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Carbon Sci. 5, 170. (2004).
- [42] 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, 45–52. (2000).
- [43] A. Amour, B. Merzouk, J.P. Leclerc, F. Lopicque, Removal of reactive textile dye from aqueous solutions by electrocoagulation in a continuous cell. Desal. Water Treat., 57 (2016).
- [44] R. Zidelkhir, « Application de la photovoltaïque pour le traitement d'un effluent industriel par électrocoagulation ». Mémoire de fin d'études, Master en Hydraulique urbaine, Université de M'sila, (2016).
- [45] T. Tiaiba, « Traitement d'un effluent simulé de l'industrie de textile par un réacteur continu d'électrocoagulation ». Mémoire de fin d'études, Master en Hydraulique urbaine, Université de M'sila, (2015).

Références bibliographiques

- [46] N.LADJAL « Elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques». Mémoire de magister Université de M'sila , (2013).
- [47] Tahirou Sidi Mahamadou, « Traitement d'une substance polluante par un procédé de fixation et un procédé de dégradation », Master en Chimie, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (2016).
- [48] M.J. Dai, Colloid Interface science (1994), 164, 223.
- [49] Fadela Nemchi, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche1, Mostefa Belhakem and Louis Charles de Minorval . “Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated” .Carbons Prepared from Seawater Algae Adsorption Science & Technology, (2012).
- [50] KAVEH Arzani, BEHDAD Ghaderi Ashtiani, AMIRHOSSEIN Haji Aboutorab Kashi;Equilibrium and Kinetic Adsorption Study of the Removal of Orange-G Dye Using Carbon Mesoporous Material . Journal of Inorganic Materials; 27 (2012) 660-666 .
- [51] A. REFFAS, « Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café », Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine, (2010).
- [52] I.DAMEN,S.MOUSSA , Traitement d'une substance polluante par adsorption en utilisant un support poreux à base de graines de figues de barbarie , Université de Mostaganem, Algérie, (2021).

