



Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق
رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت/2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DE L'ENVIRONNEMENT**

THÈME

Etude thermodynamique et cinétique de l'adsorption des polluants organiques

Présenté par

- 1- BENHADDOUCHE RAYHANE
- 2- BENGUERRACH ROUMAÏSSA

Soutenu le /... / 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	MEKIBES Zohra	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	BENZEKRI BENALLOU Mokhtar	MCA	Université de Mostaganem
Encadrante :	DOUARA Nadia	MCA	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

REMERCIEMENTS

Nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté et la patience pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur Madame **Nadia Douara** , Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, en acceptant de diriger ce mémoire, nous lui exprimons toute nos sincères reconnaissances pour ses suggestions tout au long de ces mois de travail ainsi pour le temps et l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail, notamment, ces critiques constructives, son savoir scientifique, son soutien permanent qu'elle nous a témoigné nous a permis d'obtenir des riches connaissances en sciences et de conduire ce travail vers le bon sens.

Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à Madame **MEKIBES Zohra** Professeure à l'Université de Mostaganem, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.

Toute notre gratitude va à Mr **BENZEKRI BENALLOU Mokhtar**, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à tous les doctorants, enseignants de l'Université de Mostaganem qui nous ont soutenu de près ou de loin pour la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons nos vifs remerciements à nos parents, nos frères, sœurs et proches pour leur soutien moral et financier ainsi que leurs conseils pendant ces derniers mois.

Résumé

Cette présente étude porte sur l'élimination des deux colorants cationiques qui sont le Rouge Neutre et Carmin d'Indigo sur un charbon actif préparé dans notre laboratoire. Nous insistons sur l'effet des paramètres opératoires sur le processus d'adsorption tels que : le temps de contact, le pH, la masse de l'adsorbant, la température, la cinétique. Les résultats cinétiques d'adsorption sont mieux décrits par l'expression du modèle de pseudo second ordre. L'effet de température montré que le processus est exothermique. Les données expérimentales ont été illustrées par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. Les résultats de cette expérience ont montré que le charbon actif préparé a une capacité très élevée d'adsorber les polluants étudiés. Les paramètres thermodynamiques obtenus indiquent que l'adsorption des colorants sur le charbon actif est un processus spontané et endothermique.

Mots clés : adsorption, charbon actif, polluant.

Abstract

This study focuses on the removal of the two cationic dyes Neutral Red and Indigo Carmine using activated carbon prepared in our laboratory. The effect of operating parameters on the adsorption process such as contact time, pH, adsorbent mass, temperature, and kinetics is investigated. The kinetic results of adsorption are better described by the pseudo-second-order model expression. The affect of temperature showed that the process is exothermic. The experimental data were fitted by the Langmuir, Freundlich, and Temkin models. The results of this experiment showed that the prepared activated carbon has a very high capacity to adsorb the studied pollutants. The thermodynamic parameters obtained indicate that the adsorption of dyes onto activated carbon is a spontaneous and endothermic process.

Keywords: adsorption, activated carbon, pollutant.

هذه الدراسة تركز على إزالة الصبغتين الكاتيونيتين ، وهما الأحمر النيوترال والكارمين دي إنديغو ، عن طريق الامتزاز في الفحم النشط المحضر في مختبرنا. نحن نؤكد على تأثير المعلمات التشغيلية على عملية الامتزاز مثل: زمن الاتصال، الحموضة (PH) ، كتلة الممتزج، درجة الحرارة، وسرعة الامتصاص. نتائج الامتصاص السريع أفضل وصفاً من خلال نموذج الأمر الثاني شبه الحقيقي. تبين أن عملية الامتصاص حرارية سالبة. تم توضيح البيانات التجريبية من خلال نماذج لانجمير، فرويندليش، وتمكين. أظهرت نتائج هذه التجربة أن الفحم النشط المحضر يحتوي على قدرة عالية جداً على امتزاز الملوثات المدروسة. تشير المعلمات الحرارية المتحققة إلى أن امتزاز الصباغات في الفحم النشط هو عملية حرجة وحرارية.

الكلمات الرئيسية: امتزاز، فحم نشط، ملوث

SOMMAIRE

Introduction Générale	Error! Bookmark not defined.
I.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption.....	4
I.1.1.Adsorption chimique (chimisorption)	4
I.1.2.Adsorption physique (physisorption)	4
I.2.Description du mécanisme d'adsorption	5
I.3.Capacité d'adsorption	6
I.4.Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption	6
I.4.1. Surface spécifique	7
I.4.2.Porosité	7
I.4.3.Nature de l'adsorbat	7
I.4.4.Polarité	7
I.4.5.Température.....	7
I.5.Classification des Isothermes d'adsorption.....	7
I.5.1.Classe L	8
I.5.2.Classe S	8
I.5.3.Classe H	9
I.5.4.Classe C.....	9
I.6.Modèles d'isothermes.....	9
I.6.1.Modèle de Langmuir	9
I.6.2.Modèle de Freundlich	10
I.6.3.Modèle de Temkin.....	11
I.7.Modélisation de la cinétique d'adsorption	11
I.7.1.Modèle pseudo-premier ordre	12
I.7.2.Modèle pseudo-second ordre	12
I.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	12
I.8. Etude thermodynamique	13
I.8.1.Grandeurs thermodynamiques	13
I.9.Charbon actif	14
I.10.Les types de charbon actif.....	14
I.10.1. Origine végétale	14
I.10.2.Les charbons actifs en poudre (CAP).....	15
I.10.3. Les charbons actifs granulé (CAG).....	15
I.11.Texture du charbon actif	15

I.12. Domaines d'utilisation des charbons actifs.....	16
I.12.1. Filtration :	16
I.12.2. Chimie.....	16
I.12.3. Industrie	17
I.12.4. Médecine.....	17
I.13. Les avantages et les inconvénients de charbon actif.....	17
I.13.1. Avantages du charbon actif.....	17
I.13.2. Inconvénients du charbon actif.....	17
II.1. Introduction.....	19
II.2. Caractéristiques des molécules à étudiées	19
II.2.1. Colorant Rouge Neutre (RN)	19
II.2.2. Colorant Carmin d'Indigo (CI).....	20
II.3. Spectrophotométrie UV-Vis	21
II.3.1 .Détermination de la longueur d'onde maximale	22
II.3.2. Établissement la courbe d'étalonnage	22
II.4. Optimisation des paramètres d'adsorption	24
II.4.1. Effet de temps	24
II.4.2. Effet de la masse	25
II.4.3. Effet de pH.....	26
II.4.4. Effet de la température	28
II.5. Détermination des Paramètres thermodynamique	29
II.6. Etudes cinétique d'adsorption des deux colorants sur charbon actif	30
II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	31
II.6.2. Modèle de pseudo second ordre	32
II.7. Isothermes d'adsorption	35
II.8. Conclusion	40
Conclusion Générale.....	43
Référence Bibliographique	46

La liste des figures

Figure I.1. des schémas de l'adsorption.....	4
Figure I.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	6
Figure I.3. classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [27]	8
Figure I.4. Charbon actif en poudre(CAP)	15
Figure. I.5. Charbon actif en granulé.....	15
Figure I.6. Représentation de structure poreuse du charbon actif	16
Figure 7 Figure. II.1. Spectrophotomètre UV visible.....	21
Figure 8 Figure .II.2. Courbe d'étalonnage du Carmin d'Indigo	23
Figure 9 Figure. II.3. Courbe d'étalonnage du Rouge Neutre.....	23
Figure 10 Figure. II.4. temps de contact d'équilibre pour l'adsorption du Rouge Neutre	24
Figure 11 Figure. II.6. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Rouge Neutre	25
Figure 12 Figure. II.7. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Carmin d'Indigo	26
Figure 13 Figure. II.8. Effet de pH de solution du Rouge Neutre sur l'adsorption.....	27
Figure 14 Figure. II.10. Variation du taux d'élimination du RN en fonction de la température	28
Figure 15 Figure. II.11. Variation du taux d'élimination du CI en fonction de la température	28
Figure 16 Figure. II.12. Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de RN	29
Figure 17 Figure. II.13. Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de CI.....	29
Figure 18 Figure. II.14. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le RN	31
Figure 19 Figure. II.15. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le CI.....	31
Figure 20 Figure. II.16. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre pour RN	32
Figure 21 Figure. II.17. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour CI.....	32
Figure 22 Figure. II.18. Représentation graphique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du RN.	34
Figure 23 Figure. II.19. Représentation graphique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du CI.....	35
Figure 24 Figure. II.20. Isotherme d'adsorption de RN	36
Figure 25 Figure. II.21. Isotherme d'adsorption de CI.....	36
Figure 26 Figure II.22. Modèle linéaire de Langmuir de (RN).....	37
Figure 27 Figure. II.23. Modèle linéaire de Langmuir de (CI).	37
Figure 28 Figure. II.24. Modèle linéaire de Freundlich de (RN).	38
Figure 29 Figure. II.25. Modèle linéaire de Freundlich de (CI).	38
Figure 30 Figure. II.26. Modèle linéaire de Temkin de RN.....	39
Figure 31 Figure. II.27. Modèle linéaire de Temkin de (CI).....	40

La liste des tableaux

Tableau 1	Tableau I.1. Différences entre la physisorption et la chimisorption [18.19].	4
Tableau 2	Tableau I.2. Les caractéristiques typiques d'un charbon actif.	16
Tableau 3	Tableau .II.1. Quelques caractéristiques de Rouge Neutre.	19
Tableau 4	Tableau .II.2. Quelques caractéristiques de Carmin d'Indigo CI.	20
Tableau 5	Tableau .II.3. Valeurs de λ_{\max} des colorants utilisés.	22
Tableau 6	Tableau .II.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RN sur le charbon actif.	30
Tableau 7	Tableau .II.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CI sur le charbon.	30
Tableau 8	Tableau .II.6. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination de RN33.	33
Tableau 9	Tableau .II.7. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination de CI.	33
Tableau 10	Tableau .II.8. Les paramètres cinétiques d'adsorption du RN et CI.	35
Tableau 11	Tableau .II.9. Principaux paramètres caractérisant les isothermes d'adsorption des deux colorants étudiés sur le CA.	40

Liste des abréviations

RN : Rouge Neutre

CI : Carmin d'Indigo

CAP : Charbon Actif à Poudre

C Concentrations mg L^{-1}

K_e Constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant L mg^{-1}

K_F Constante de Freundlich mg g^{-1}

K_L Constante de Langmuir L mg^{-1}

K_T constante de Temkin L mg^{-1}

M Masse d'adsorbant G

Q_{ads} Quantité adsorbée au temps t mg g^{-1}

Q_{max} Capacité maximale d'adsorption mg g^{-1}

R_2 Coefficients de corrélation

Re Rendement d'adsorption %

T Temps Min

K Constante d'équilibre (coefficient de distribution)

k_1 Constant cinétique du premier ordre de la réaction d'adsorption min^{-1}

k_2 Constante cinétique du deuxième ordre de la réaction mg/g. min

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

ΔG Enthalpie libre kJ.mole^{-1}

ΔH Variation de l'enthalpie kJ.mole^{-1}

ΔS Variation de l'entropie $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

λ_{max} Maximum d'énergie rayonnée Nm

Abs Absorbance ou densité optique

***I**ntroduction **G**énérale*

Introduction Générale

L'eau est une ressource naturelle la plus importante sur notre terre. Les principales sources de contamination de l'eau comprennent les rejets d'eaux usées provenant des industries [1], des activités agricoles, des eaux usées municipales [2], la dégradation de l'environnement et les changements climatiques [3]. La présence des contaminants comme les métaux lourds, les colorants et les micro-organismes, même à l'état de traces, est très dangereuse pour la santé humaine, les systèmes aquatiques et l'environnement [4].

L'industrie des colorants entraîne une pollution très grave pour les citoyens et l'environnement car ils sont des produits chimiques nocifs pour la santé, tels que certains colorants azoïques cancérigènes, qui provoquent une pollution de l'eau ce qui nécessite des techniques pour les dégrader [5].

L'origine des eaux résiduaires colorées est pratiquement industrielle principalement celle du textile, du cuir [6], des entreprises cosmétique, pharmaceutique [7], et agroalimentaire [8]. Les colorants sont principalement des composés aromatiques et hétérocycliques, leur structure complexe et stable comprend des chromophores et des groupements fonctionnels polaires qui sont difficilement dégradables.

Les eaux usées colorées sont habituellement traitées par des procédés physiques ou chimiques. Ceux-ci comprennent la floculation, la flottation [9], l'électrocoagulation seule ou combinée à la flottation [10], la précipitation, les techniques d'oxydation telle que l'oxydation photo-catalytique [11] et l'ozonation, la filtration membranaire [12], les échanges d'ions et l'adsorption. La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [13].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Les charbons actifs sont les plus utilisés, fabriqués à partir d'une variété de précurseurs à teneur élevée en carbone, comme le bois, les algues filamenteuses [14], les noyaux du jujubier sauvage, les noyaux des fruits jaunes du prunier mombin [15], les bois des noix et de peuplier [16]. L'avantage est que ces matériaux sont renouvelables et potentiellement moins chers à fabriquer.

Introduction Générale

Notre étude porte sur l'élimination des colorants textile qui est le Rouge Neutre et Carmin d'Indigo par un Charbon Actif préparé au laboratoire.

Ce mémoire est divisé en deux grandes parties :

La première partie consiste à une recherche bibliographique qui comporte:

- Un rappel sur l'adsorption, la cinétique, les isothermes et leurs différents modèles.
- Généralités sur le charbon actif.

La deuxième partie contient une étude expérimentale:

- Discussion des résultats expérimentaux.

Enfin, nous avons clôturé par une conclusion générale.

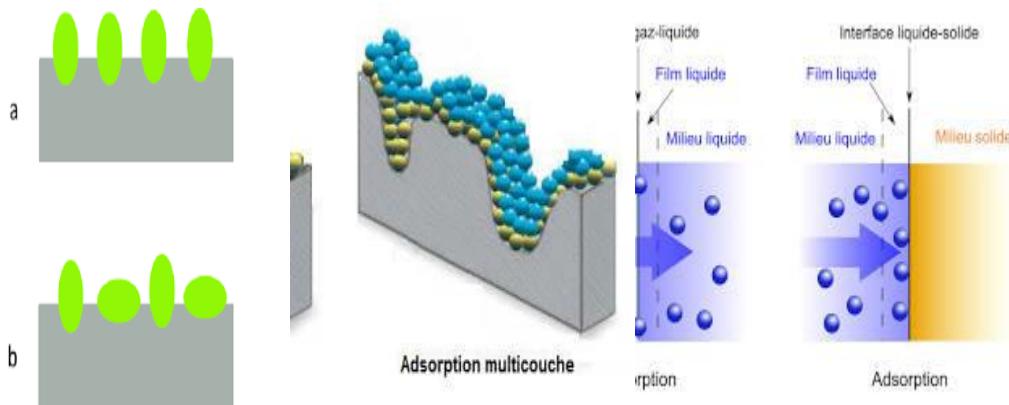
C *h***ap***it***r***e* ***I***

A *dsorption et* ***C*** *harbon* ***A*** *ctif*

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

I.1 Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est le 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. [17]



Adsorption multicouche Adsorption monocouche Adsorption sur une surface hétérogène

Figure I.1. des schémas de l'adsorption.

I.1.1. Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption, par conséquent seule l'adsorption physique sera abordée dans cet article [17].

I.1.2. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [17].

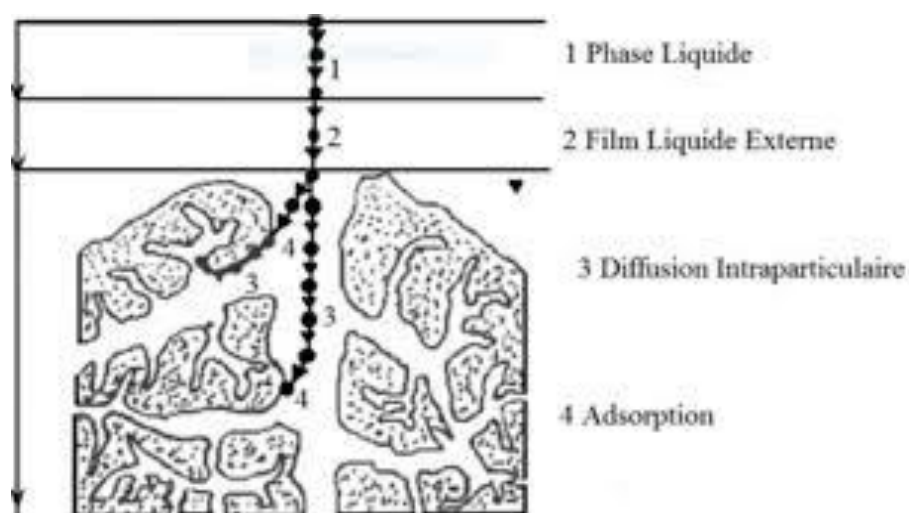
Tableau I.1. Différences entre la physisorption et la chimisorption [18.19].

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<i>Type de liaison</i>	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
<i>Température de processus</i>	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
<i>Individualité des molécules</i>	Conservée	Distribuée
<i>Désorption</i>	Facile	Difficile
<i>Cinétique d'adsorption</i>	Rapide, car est un processus non activé	Très variable ; souvent est un processus activé
<i>Chaleur d'adsorption</i>	Reliée aux facteurs comme la masse moléculaire et la polarité, pratiquement entre 5- 40 kJ/mol.	Reliée aux fortes liaisons chimiques, pratiquement entre 40-800kJ/mol
<i>Energie mise en jeu</i>	Faible	Elevée
<i>Type de formation</i>	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.2.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide[20].



Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

Figure I.2. Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

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

- a) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- b) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- c) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs)
- d) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.3. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante[21]:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \dots \dots \dots (1)$$

Q_e : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

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

C_e : Concentration du substrat (mg/L) à l'équilibre dans la solution.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

M : Masse du support (g)

I.4. Facteurs influencent sur l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

I.4.1. Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion d'une minime de la surface disponible d'adsorption. [22]

I.4.2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure inerte des adsorbants microporeux [23].

I.4.3. Nature de l'adsorbant

D'après la règle de LUNDENIUS [24] : "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée.

I.4.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbure, dérivés chlorés, phénol, autres dérivés benzénique), est importante avec les adsorbats hydrophobes (charbon actif, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbats polaire très hydrophiles (gel de silice, alumine) [25].

I.4.5. Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [26].

I.5. Classification des Isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante).

La figure I.3 illustre la forme de chaque type d'isothermes

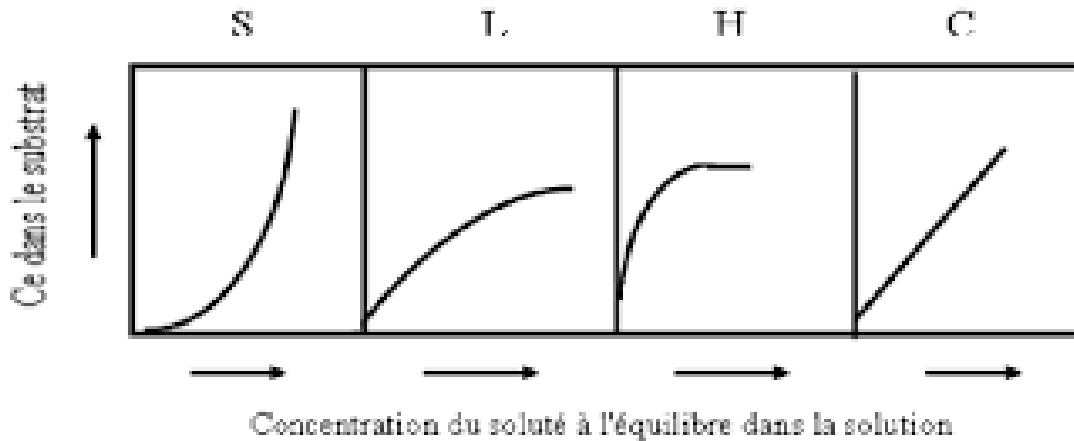


Figure I.3.classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [27]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [27]

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

I.5.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

I.5.2. Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes 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

I.5.3. Classe H

Les isothermes de classe H décrivent une interaction forte entre adsorbant et adsorbant et représentent un cas extrême de la classe L, où la pente à l'origine est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter le cas où le composé possède une grande affinité pour la phase solide.

I.5.4. Classe 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. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

I.6. Modèles d'isothermes

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

I.6.1. Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 ; elle repose sur les hypothèses ci-dessous [28] :

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

L'équation de Langmuir est écrite sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{bK_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

Q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse du l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

x : Quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg)

M : Masse de l'adsorbant (g)

b : Quantité maximale de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono moléculaire (mg/g)

K_L : Constante de Langmuir corrélée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg /L).

Dans le cas d'une faible adsorption (faible quantité de soluté adsorbé)

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la quantité maximale b et la constante K_L :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{b} + \frac{1}{b \times K_L} \dots \dots \dots (3)$$

La représentation graphique de $C_e/q_e=f(C_e)$ nous donnera une droite de pente $1/b$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_L b$

I.6.2.Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité .Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, celui de Freundlich ne présente pas de maximum [29].

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption(1906).Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation :

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

Où:

K_F et n sont les constantes de Freundlich.

K_F donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque K_F Augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

La linéarisation de cette équation conduit à l'équation :

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

Avec :

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

K_F : Constante de Freundlich (mg/g, $\mu\text{mol/g}$) qui caractérise le pouvoir adsorbant du solide, lorsque K_F augmente, la capacité d'adsorption augmente ;
 $1/n$: Paramètre relié à l'intensité d'adsorption.

Les valeurs du paramètre d'intensité, $1/n$, indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Lorsque $1/n > 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

I.6.3. Modèle de Temkin

Temkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbant dans l'isotherme d'adsorption. En effet à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [30].

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

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \times \ln(K_T C_e) \dots \dots \dots (6)$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = BT \ln K_T + BT \ln C_e \dots \dots \dots (7)$$

$$BT = RT/b \dots \dots \dots (8)$$

Où ; R : La constante des gaz parfaits (8.31J/ mol.K).

T : La température absolue (K).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg⁻¹).

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite $q_e=f(\ln C_e)$.

I.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre les objectifs visés, elle est donc d'une grande importance pour définir l'efficacité d'un processus. Comme dans les systèmes fluide-solide, plusieurs étapes déterminent la

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

vitesse globale d'adsorption. Il existe plusieurs modèles cinétiques dans la littérature pour étudier le mécanisme d'adsorption.

1.7.1. Modèle pseudo-premier ordre

LAGERGREN (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre [31]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (9)$$

L'intégration de cette équation nous donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 \times t \dots \dots \dots (10)$$

Ou q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées (mg.g^{-1}) à l'équilibre et à l'instant t

k_1 : est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

Ce modèle considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif [32]

1.7.2. Modèle pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :[32]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (11)$$

Après intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \times q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots (12)$$

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

En représentant (t/q_t) en fonction de (t) , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer q_e et la constante de vitesse de second ordre K_2 .

1.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [33]. Il s'exprime comme suit

$$q_t = k_{\text{int}} t^{1/2} + C \dots \dots \dots (13)$$

Où :

K_{int} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire dans les pores ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$).

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

q_t : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l' instant t

t : le temps de contact en minutes

C : constante qui fournit une indication de l'épaisseur de la couche limite

I.8. Etude thermodynamique

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier entre la chimisorption et la physisorption.

Les paramètres thermodynamiques, peuvent aussi être considérés comme des indicateurs précieux en prévoyant le comportement d'adsorption et dépendent fortement de la température [34].

Ces paramètres qui sont la chaleur d'adsorption, l'énergie d'activation, la variation de l'énergie libre Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS). Leur calcul est indispensable pour la détermination de la nature du processus de rétention.

Les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption [35,36] ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. Dans l'adsorption, les réactions physicochimiques, donnent la relation entre la constante d'équilibre et la température sous l'hypothèse que ΔH est constante dans la gamme des températures étudiées et peuvent être exprimées par l'équation de Van'tHoff [37,38] .

I.8.1. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques sont calculés pour déterminer la nature du processus d'adsorption tels que l'énergie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie libre (ΔS) sont calculées pour évaluer la faisabilité thermodynamique du processus d'adsorption et en confirmer la nature.

L'énergie libre (ΔG) est estimée par la relation de Gibbs suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots \dots \dots (15)$$

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

Ou :

- R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)
- K_d est le coefficient de distribution à la température
- T (en Kelvin). Les valeurs négatives de L'enthalpie libre (ΔG) indiquent que le procédé d'adsorption est spontané par nature tandis qu'une valeur positive de ΔG indique un processus non spontané et dans ce cas, la réaction est considérée défavorisée.

L'enthalpie de réaction (ΔH) et l'entropie libre (ΔS) peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la relation de VantHoff ci-après :

$$\ln kd = -\Delta H/RT + \Delta S/R \dots \dots \dots (16)$$

L'enthalpie ΔH est positive dans les réactions endothermiques et négatives dans les réactions exothermiques. Le changement d'entropie (ΔS) exprime le caractère aléatoire des constituants d'un système thermodynamique. Les valeurs positives et négatives de ΔS traduisent l'augmentation et la diminution du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide au cours du processus d'adsorption respectivement.

I.9.Charbon actif

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé à grande échelle. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en générale tout composé organique riche en élément carbone. Depuis quelques années, des charbons actifs sont préparés également à partir de fibres naturelles ou synthétique (viscose, polyacrylonitrile) [39].

Le charbon actif est un terme général qui décrit une large gamme de substance carbonée présentant un très haut degré de porosité associée à une grande surface développée ($500-2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

I.10.Les types de charbon actif

I.10.1. Origine végétale

Le charbon végétal actif est obtenu par carbonisation de la matière végétale grâce à un procédé, appelé activation, la surface d'adsorption est ensuite augmentée. Ce procédé a pour effet de créer à la surface du charbon d'innombrables pores ou orifices microscopiques qui vont attirer les molécules des différentes substances chimiques [40].

I.10.2. Les charbons actifs en poudre (CAP)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm .Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux. (Il est le genre que nous utiliserons dans notre expérience).



Figure I.4. Charbon actif en poudre(CAP)

I.10.3. Les charbons actifs granulé (CAG)

Le charbon actif en granulé, également connu sous le nom CAG a une taille des particules plus grande que celle de CAP, par conséquent, une plus grande surface (figureI.5).



Figure. I.5. Charbon actif en granulé

I.11. Texture du charbon actif

Les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique) jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétique d'adsorption. Les pores sont généralement classés suivant leur taille en trois catégories (tableau I.2), macropores, mésopore (ou pores de transition) et micropores (figure I.6)

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

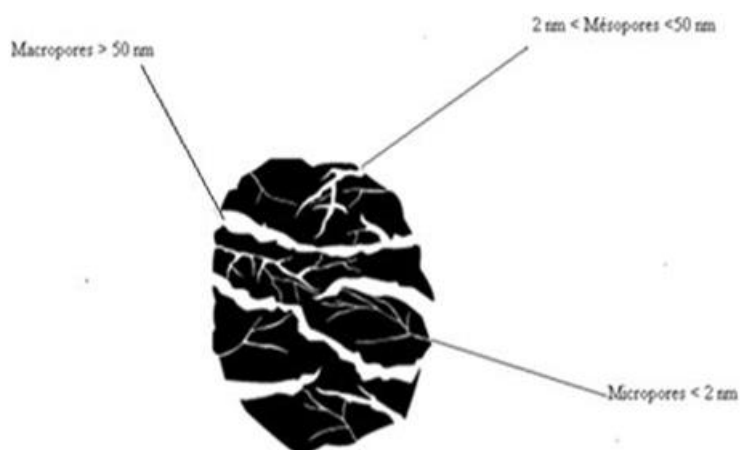


Figure I.6. Représentation de structure poreuse du charbon actif

Tableau I.2. Les caractéristiques typiques d'un charbon actif

Les caractéristiques typiques énumérées ci-dessous :

	Rayon moyen (A)	Volume (mL/g)	Aire massique
Macropore	500 à 20 000	0.2 à 0.8 mL/g	0.5 à 2 m ² /g
Mésopore	20 à 500	0.02 à 0.10 mL/g	25 à 75 m ² /g
Micropore	18 à 20	0.15 à 0.50 mL/g	95 [°] / [°] de l'aire massique

I.12. Domaines d'utilisation des charbons actifs

I.12.1. Filtration :

- Décontamination de l'eau potable: le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondiale.
- Masques à gaz
- Filtres à cigarettes
- Filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple)
- Egalement utilisé pour filtre les polluants organiques

I.12.2. Chimie

- Décoloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (boissons gazeuses, etc.).

Chapitre I : Adsorption et Charbon Actif

- Décoloration du sucre
- Support pour métaux catalytiques ultra divisés, par exemple, platine sur le charbon actif.
- Elimination des hydrocarbures dans l'eau.

I.12.3.Industrie

- Extraction de l'or de ses minerais
- Stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif).

I.12.4.Médecine

- Traitement de l'intoxication alimentaire
- Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques ,métaux lourds, détergents, solvants organiques. [41]

I.13.Les avantages et les inconvénients de charbon actif

I.13.1.Avantages du charbon actif

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

I.13.2.Inconvénients du charbon actif

- Le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre .La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg/L [42].

C *h***ap***it***re** *II*

P *art***ie** ***E*** *xp***é***ri***m***en***t***al***e**

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1.Introduction

L'objectif de notre étude porte sur l'élimination des colorants textile qui sont le Rouge Neutre et Carmin d'indigo sur un charbon actif préparé au laboratoire.

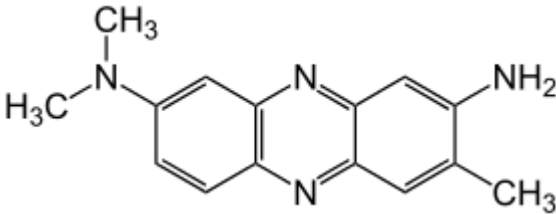
Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'adsorption des colorants, dans un milieu aqueux. On commence par l'étude de l'influence de certains paramètres tels que : le temps de contact, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution et la température sur le taux d'adsorption du charbon actif utilisé dans cette étude, puis l'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des isothermes, cinétiques d'adsorption et l'étude thermodynamique sur l'équilibre d'adsorption.

II.2.Caractéristiques des molécules à étudiées

II.2.1.Colorant Rouge Neutre (RN)

Le Rouge neutre (RN) est un composé chimique non toxique, souvent utilisé comme colorant ou indicateur coloré par les biologistes de formule brute chimique $C_{15}H_{17}ClN_4$. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur d'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge neutre est rouge. Quand le pH est compris entre 6.8 et 8, il devient orange. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient jaune orangé.

Tableau .II.1.Quelques caractéristiques de Rouge Neutre

<i>Structure moléculaire</i>	
<i>Formule moléculaire</i>	$C_{15}H_{17}ClN_4$
<i>Poids moléculaire</i>	$288,775 \pm 0,016$ g/mol
<i>Point de fusion</i>	290 °C
<i>Solubilité</i>	50 g·L ⁻¹ dans l'eau à 25 °C
<i>Synonymes</i>	Chlorure de 3-amino-7-diméthylamino-2-méthylphénazine

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.2.1.1.Utilisation

Le Rouge Neutre a de nombreuses utilisations dans divers domaines, notamment :

- Colorant textile : il est utilisé pour les fibres textiles, notamment la laine, le coton et le nylon.
- Traitement médical : il est utilisé en médecine pour tester l'effet des médicaments candidats sur la viabilité et la fonction des cellules.

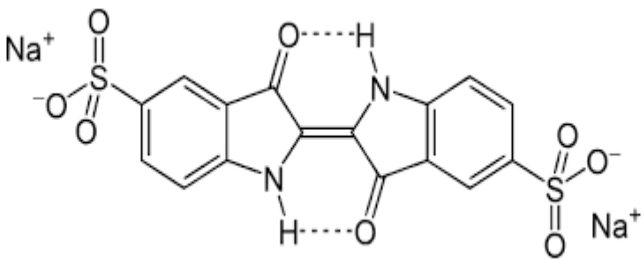
II.2.1.2.Toxicité

Le Rouge Neutre peut être toxique à fortes concentrations, nécessitant des précautions de manipulation et d'élimination appropriées.

II.2.2.Colorant Carmin d'Indigo (CI)

Le Carmin d'Indigo (CI) est un colorant bleu de synthèse, issu de l'industrie pétrochimique, qui imite le colorant naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes de formule $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur d'acidité d'un milieu,. Quand le pH est compris entre 11.4 et 13, il Devient vert. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient jaune.

Tableau .II.2. Quelques caractéristiques de Carmin d'Indigo CI

<i>Structure moléculaire</i>	
<i>Formule moléculaire</i>	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
<i>Poids Moléculaire (g/mole)</i>	466,36 g/mol
<i>Point de fusion °C</i>	290 °C
<i>solubilité dans l'eau (g/L)</i>	10 g·L ⁻¹ dans l'eau à 25 °C
<i>Synonymes</i>	5,5'-indigosulfonate de disodium

II.2.2.1.Utilisation Le Carmin d'Indigo a de nombreuses utilisations dans divers domaines, notamment :

Chapitre II : Partie Expérimentale

- Colorant textile : il est utilisé pour teindre le denim, la laine, le coton et d'autres fibres.
- Colorant alimentaire: il est utilisé comme colorant bleu pour une variété de produits alimentaires, tels que les bonbons, les glaces, les boissons et les produits de boulangerie
- Traitement médical : Il est également utilisé comme indicateur de pH dans les laboratoires pharmaceutiques.

II.2.2.2.Toxicité

- Peut être sensible à certains agents oxydants
- Peut présenter un risque d'irritation cutanée chez certaines personnes

II.3.Spectrophotométrie UV-Vis

Le dosage en spectroscopie U.V-visible, nécessite au préalable la réalisation d'une expérience qui consiste à mesurer la densité optique (DO) ou absorbance (A) d'une série de solutions de concentrations connus appelées solutions étalons qui permettra ensuite le traçage de la courbe ou la droite d'étalonnage $A = f(C)$. Cette courbe servira à déterminer la concentration des solutions inconnues à partir des mesures de **A**.



Figure. II.1. Spectrophotomètre UV visible.

Selon la loi de **Lambert-Béer**, l'absorption d'un faisceau lumineux monochromatique dans un milieu homogène et isotrope est proportionnelle à la longueur du trajet optique suivi par cette radiation et la concentration, en solution, ou la pression partielle, en phase gazeuse, des espèces absorbantes :

On définit l'absorbance (A) d'une solution comme :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \log T = \epsilon l C \dots \dots \dots (17)$$

T : Transmittance

Chapitre II : Partie Expérimentale

I_0 : Intensité du faisceau après traversée de la cellule de référence.

I : Intensité du faisceau après traversée de la cellule de mesure.

C : Concentration de la substance en solution dosé

l : Trajet optique chemin optique (cm)

ϵ : coefficient d'extinction molaire

II.3.1 .Détermination de la longueur d'onde maximale

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption des colorants, on a d'abord déterminé λ_{\max} , pour laquelle l'absorbance est maximale. Les mesures ont été faites sur une série de solutions filles préparée par dilution des solutions mères pour chaque colorant.

Tableau .II.3. Valeurs de λ_{\max} des colorants utilisé

Colorants	λ_{\max} (nm)
Rouge neutre	520
Carmin d'Indigo	609

II.3.2.Établissement la courbe d'étalonnage

II.3.2.1.Préparation de solution mère

A l'aide d'une balance analytique et spatule, on met 0,5 g de colorant dans une fiole jaugée de 500 ml et on ajoute l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La concentration correspondante est 1000 mg/L. A partir de cette solution mère (SM) nous avons effectué tous les protocoles expérimentaux de cette étude.

II.3.2.2.Préparation des solutions étalons

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les deux colorants et ceci afin de déterminer les domaines de concentration pour les quels la loi de Béer-Lambert est respectée. L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes concentrations, préparées à partir d'une solution mère de concentration 1g/L et cela pour chaque colorant.

Les courbes d'étalonnage, réalisées expérimentalement, sont représentées sur les figures (II.2)(II.3) elles nous permettront de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie. Ce sont des droites qui passent par l'origine ($R^2 \sim 1$) et donc la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Béer-Lambert dans le domaine de concentration étudié de 1 à 24 mg/L pour RN et de 1 à 28 mg/L pour CI.

Chapitre II : Partie Expérimentale

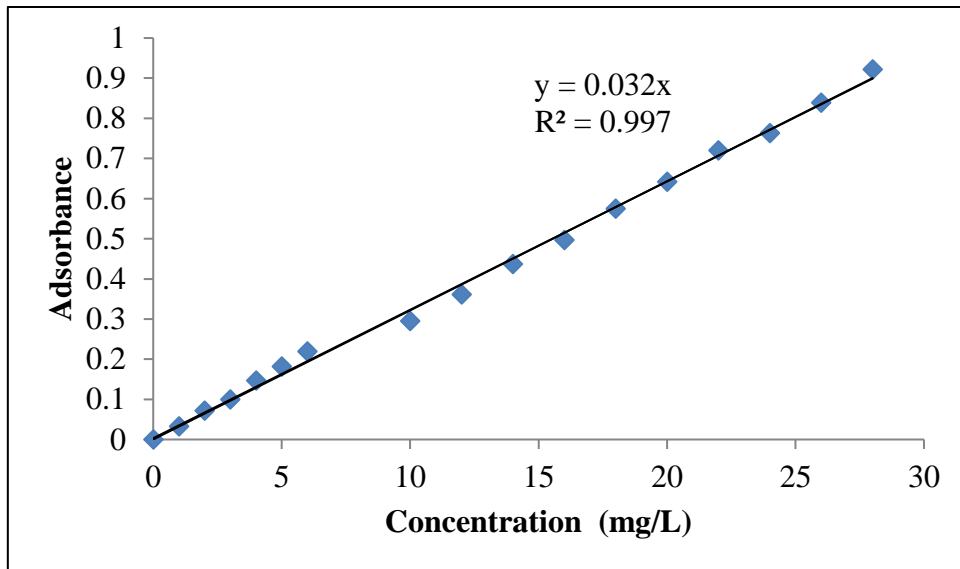


Figure .II.2.Courbe d'étalonnage du Carmin d'Indigo

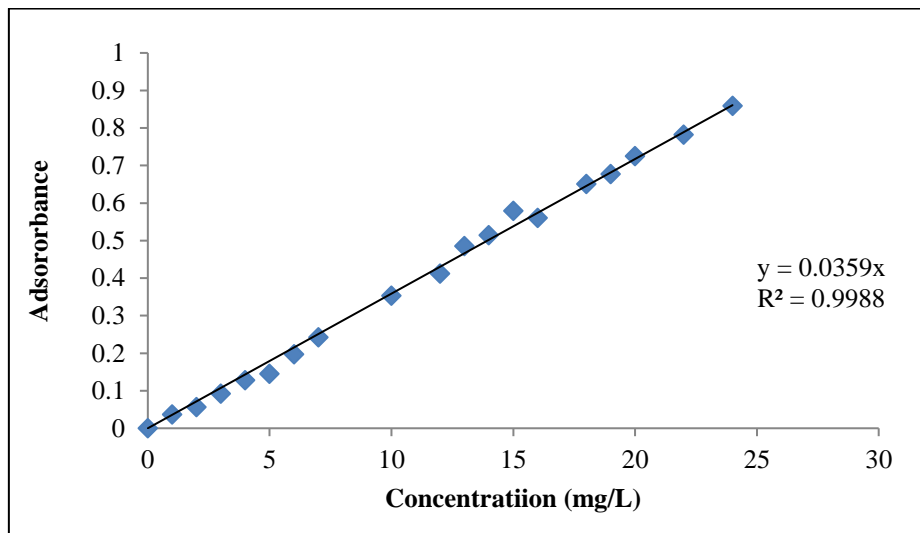


Figure. II.3. Courbe d'étalonnage du Rouge Neutre

L'équation de la droite donnant l'absorbance en fonction de la concentration du CI est $A=0,032 C$, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,997$ et La régression linéaire à donné pour le RN l'équation $A = 0,035 \times C$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,996$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Ces équations sont utilisées pour calculer la concentration d'équilibre (C_{eq}) d'une solution donnée des deux colorants.

II.4. Optimisation des paramètres d'adsorption

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant par adsorption sur charbon actif est déterminée par l'évaluation du calcul du rendement (taux) d'adsorption R %.

II.4.1. Effet de temps

L'étude cinétique de l'adsorption d'un colorant sur un charbon actif nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis. Les figures (II.4) (II.5) montrent l'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption des deux colorants à 1400 et 1500 mg/L pour le Rouge Neutre et à 200 et 300 mg/L pour le Carmin d'Indigo, ces expériences réalisées à température ambiante, la masse de CAP est maintenue constante.

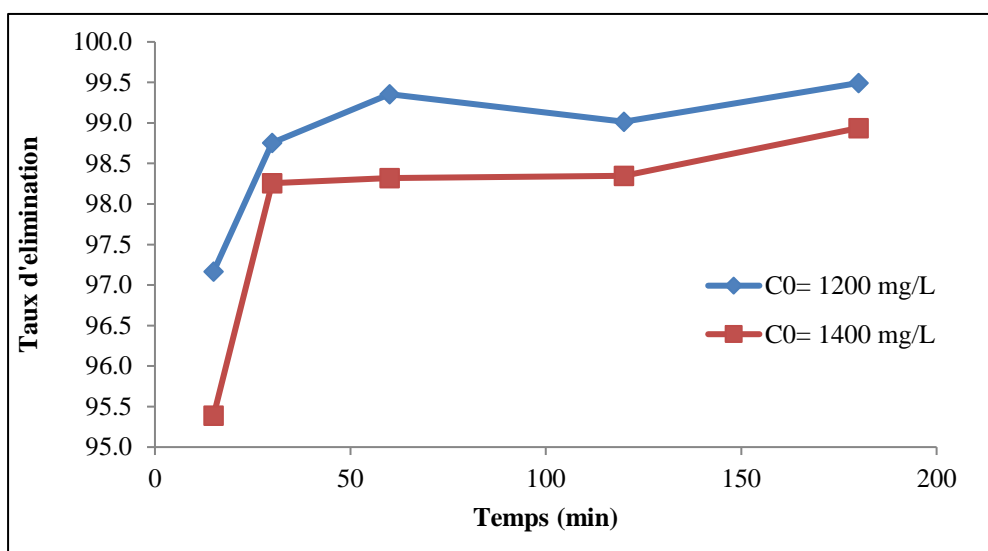


Figure. II.4. temps de contact d'équilibre pour l'adsorption du Rouge Neutre

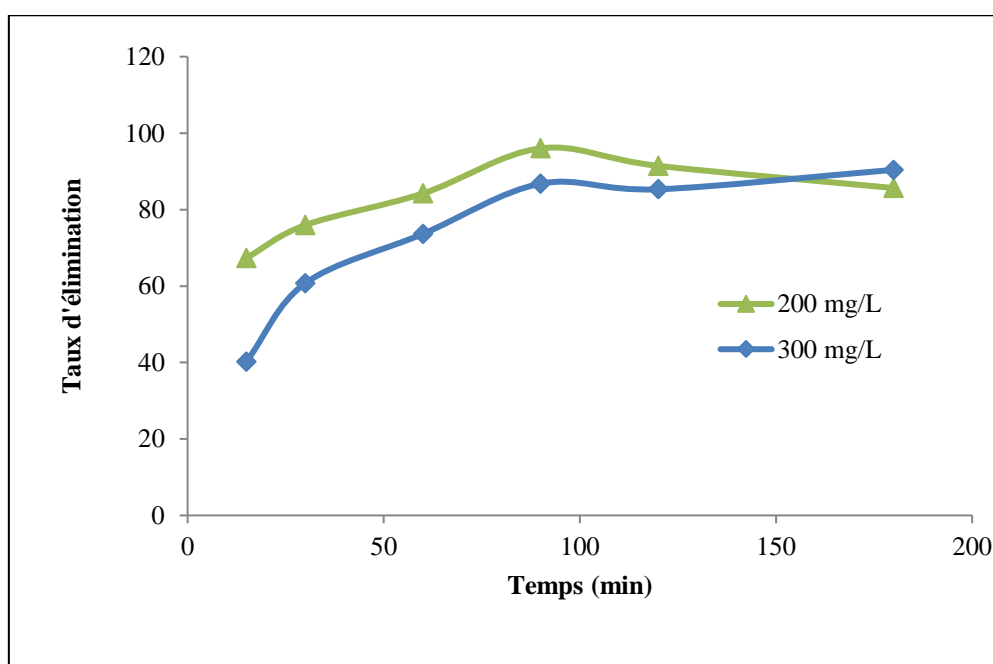


Figure. II.5. Temps de contact d'équilibre pour l'adsorption du Carmin d'Indigo

D'après les résultats de figure II.4 et II.5, nous avons remarqué que le taux d'élimination du RN et CI avec l'évolution de temps. Après 30 min et 90 min respectivement nous avons remarqué qu'il y a formation d'un palier de saturation et que le taux d'élimination reste presque stable donc le temps 30 min et 90 min est considéré comme temps optimal pour cette application. L'expérience a été réalisée pour deux concentrations pour s'assurer que le temps d'équilibre est valable même si les concentrations changent.

II.4.2.Effet de la masse

L'influence de la masse d'adsorbant a été étudiée en agitant 25 ml de solution de Rouge Neutre à 1400 mg. L^{-1} et de Carmin d'Indigo à 300 mg. L^{-1} . On ajoute dans une série de béchers des quantités croissantes de notre charbon actif, soit 0,015 g, 0,025 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,15g et 0, 2 g, respectivement... Ensuite agité pendant une période de 30 min et 90 min respectivement, puis centrifugé pendant 15 min et analysé à l'aide d'un spectrophotomètre. Résultats obtenus sont représentés graphiquement sur Les figures (II.6) et (II.7).

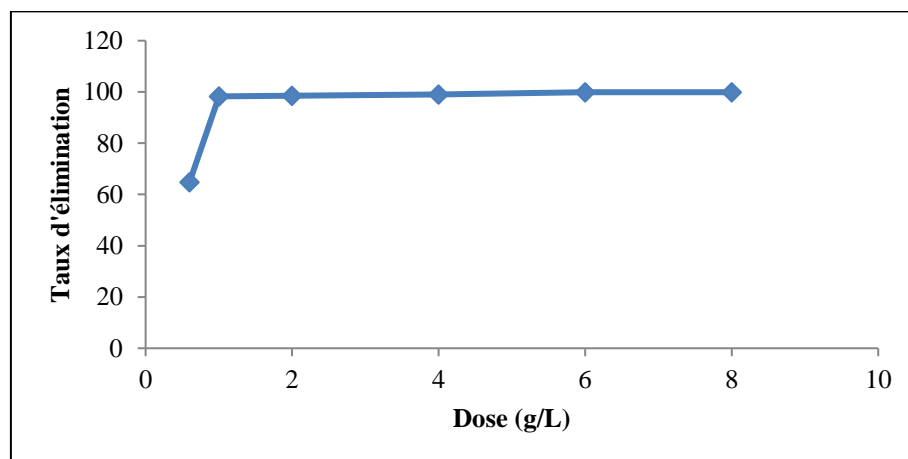


Figure. II.6. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Rouge Neutre

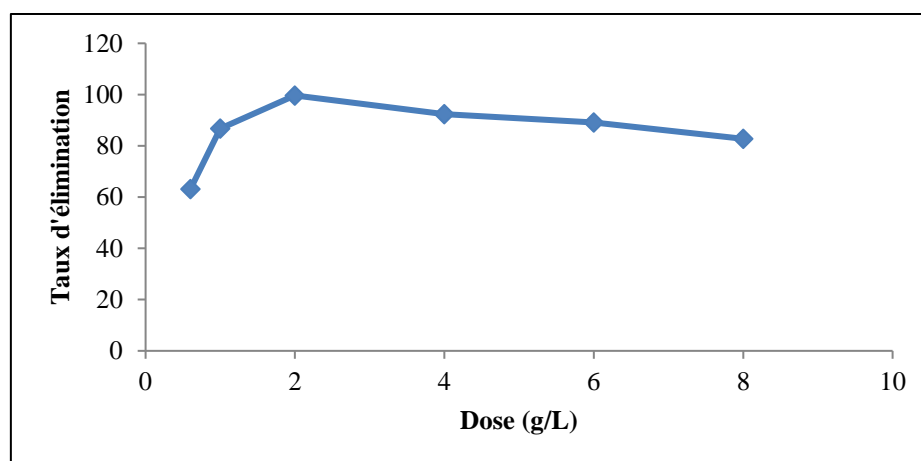


Figure. II.7. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption du Carmin d'Indigo

L'influence de la dose de l'adsorbant a été réalisée dans un intervalle de masse de 1 à 2 g/L. Le graphique de la figure II.6 indique que la dose de 1 g/L de charbon actif CAP a été suffisante pour atteindre l'équilibre et éliminer 98 % de colorant RN et la figure II.7 indique que la masse de 2 g/L de charbon actif CAP a été suffisante pour atteindre l'équilibre et éliminer 99 % de colorant CI.

II.4.3. Effet de pH

Le pH du milieu est un facteur très important sur le processus d'adsorption, Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque le pH diminue.

Pour étudier l'effet de ce dernier sur la quantité adsorbée du Rouge Neutre et Carmin d'Indigo par CAP. Les étapes des expériences dictent que dans une série d'érilens on introduit 25 ml de solution du RN (1600 mg/L) et du CI (300 mg/L) de pH différents 2, 4, 6, 8, 10, 12 ($\text{pH} \pm 0,1$) ce dernier est ajusté par l'ajout de HCl et NaOH (0,1 N),

L'ensemble est agité pendant 30 min pour RN et 90 min pour CI, filtré puis analysé par le spectrophotomètre pour déterminer la concentration d'équilibre de chaque échantillon.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption en fonction du pH représenté graphiquement dans les figures (II.8) et (II.9).

Chapitre II : Partie Expérimentale

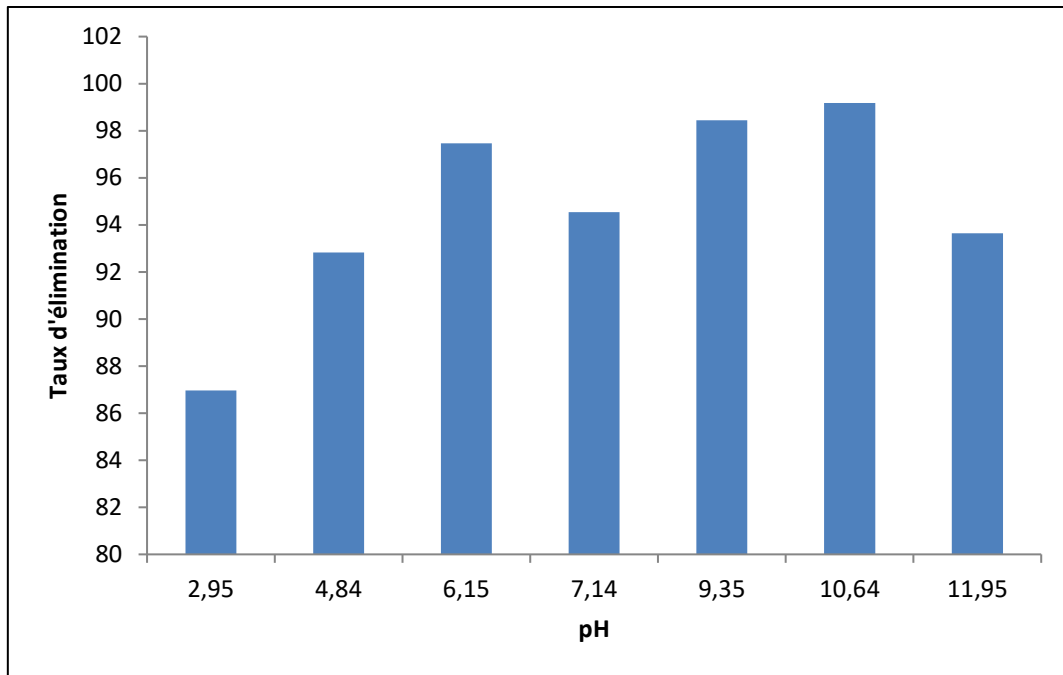


Figure. II.8. Effet de pH de solution du Rouge Neutre sur l'adsorption

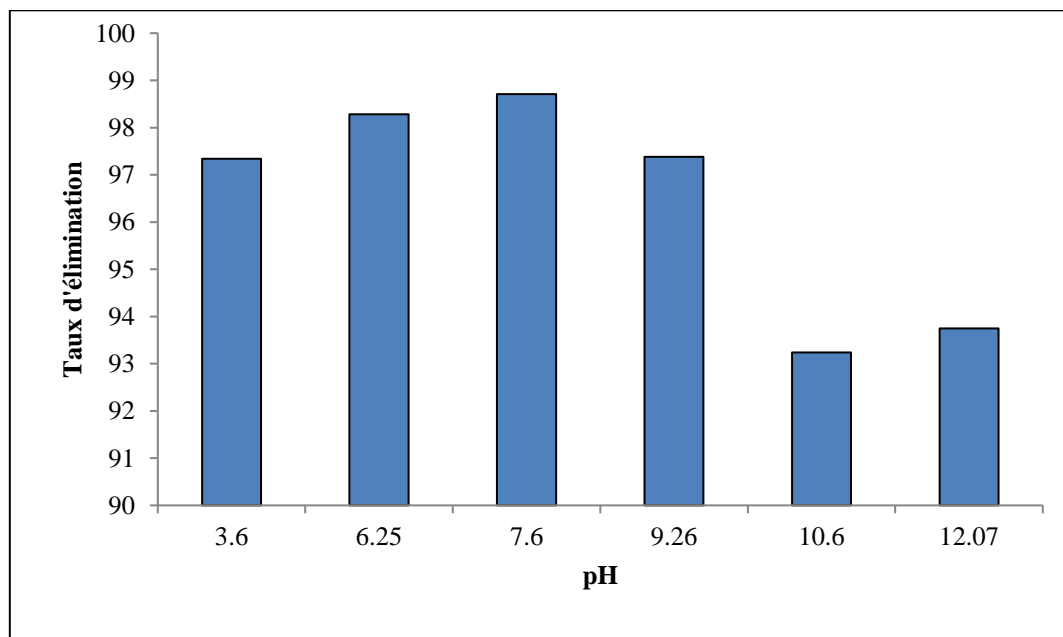


Figure. II.9 Effet de pH de solution du Carmin d'Indigo sur l'adsorption

Selon les illustrations, il est observé que le taux d'élimination le plus élevé est obtenu généralement à un pH basique pour RN et à un pH acide pour CI, et que le taux d'élimination atteint son maximum à un pH de 10.64 pour RN et à un pH de 7.6 pour CI. On établira ce pH en utilisant l'isotherme d'adsorption.

II.4.4. Effet de la température

L'effet de la température est un autre paramètre majeur à prendre en compte dans les études d'adsorption, puisque le processus est basé sur un transfert de chaleur entre une phase liquide et une autre solide qui peut être exothermique ou endothermique. De ce fait, nous avons travaillé successivement à température 25 °C, 30 °C ,35 °C et 40 °C.

Les résultats obtenus sont représentés sur Les figures II.10 ; II.11 ; II.12 et II.13.

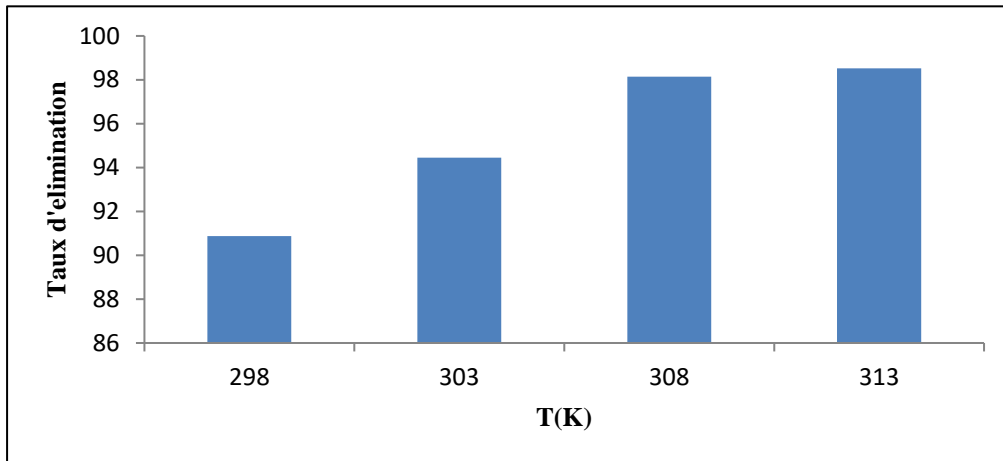


Figure. II.10. Variation du taux d'élimination du RN en fonction de la **température**

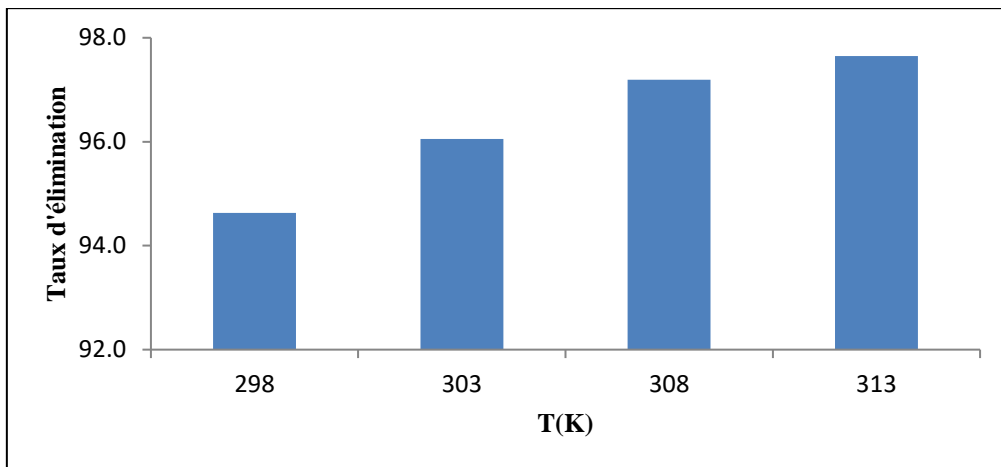


Figure. II.11. Variation du taux d'élimination du CI en fonction de la **température**

Selon les illustrations, on observe que plus la température est élevée plus l'adsorption est meilleure.

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.5. Détermination des Paramètres thermodynamique

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamique spécifiques au processus d'adsorption étudié: l'énergie libre (ΔG), L'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS)

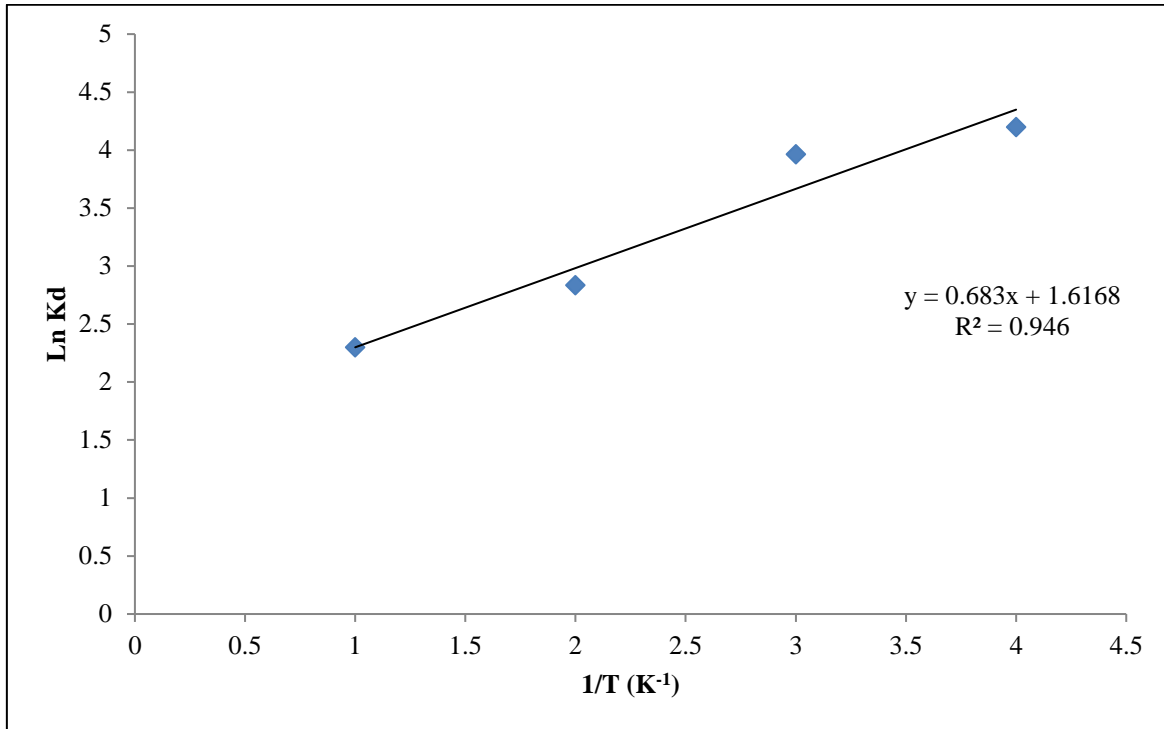


Figure. II.12. Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de RN

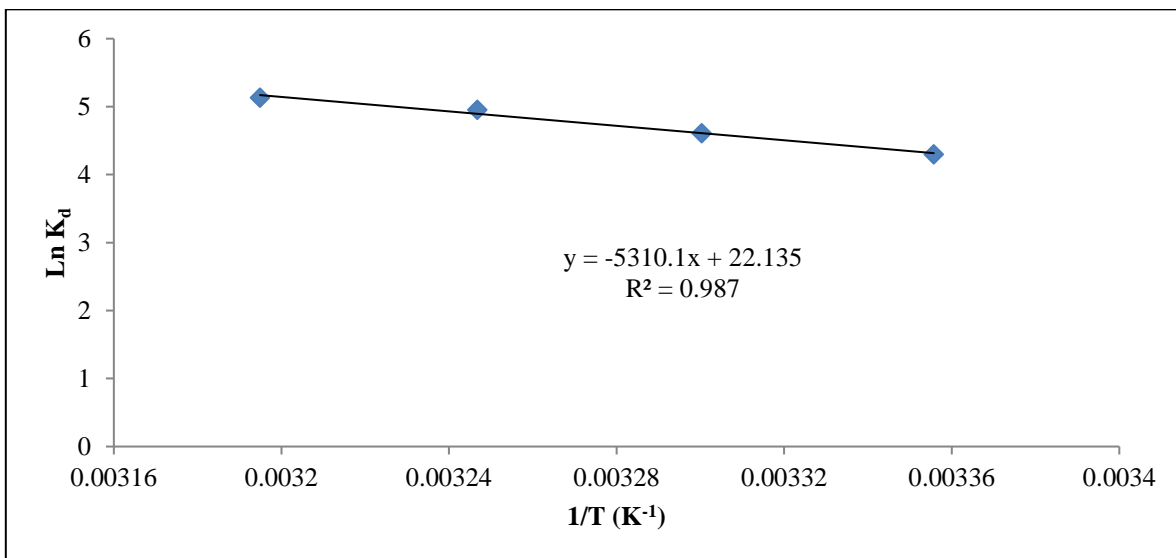


Figure. II.13. Variation de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de CI

Chapitre II : Partie Expérimentale

A partir de l'effet de la température, on peut calculer les paramètres thermodynamique spécifiques au processus d'adsorption étudié: l'énergie libre (ΔG), L'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS)

Tableau. II.4. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RN sur le charbon actif

<i>T(K)</i>	<i>ΔG (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J.mol⁻¹)</i>	<i>R²</i>
298	-5,696	-5,678	1,435	0,946
303	-7,141			
308	-10,151			
313	-10,928			

Tableau. II.5. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CI sur le charbon

<i>T(K)</i>	<i>ΔG (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ.mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J.mol⁻¹)</i>	<i>R²</i>
298	-10,412	44,147	0,184	0,987
303	-11,354			
308	-12,403			
313	-13,056			

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant – adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.

La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique (CI). Par contre dans le cas (RN) ; la valeur négative de l'enthalpie indique que le processus est exothermique. On peut également noter, aussi que, l'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs de l'énergie libre, ce qui facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu et que les molécules de colorant adsorbées sur la surface du CAP sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

II.6. Etudes cinétique d'adsorption des deux colorants sur charbon actif

La cinétique d'adsorption du Rouge neutre et Carmin d'Indigo sur l'adsorbant a été suivie en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intra particulaire.

Nous citons les modèles cinétiques étudiés pour l'élimination du RN et CI par l'adsorbant avec deux concentrations différentes.

Chapitre II : Partie Expérimentale

Nous avons ajouté 25 ml de solutions du RN et de solution du CI dans une série de béchers. Nous avons également ajouté 1 g/L d'adsorbant pour RN et 2 g/L pour CI. Nous avons agité l'ensemble pendant ; 10 ; 15 ; 30 min pour le RN et 10, 15, 20, 30, 40, 45, 60 ,75 et 90 minutes pour le CI, puis nous avons centrifugé et analysé.

II.6.1. Modèle de pseudo premier ordre

Les courbes de l'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des colorants

Sur le CAP par ce modèle sont présentées sur la figure (II.14) et (II.15).

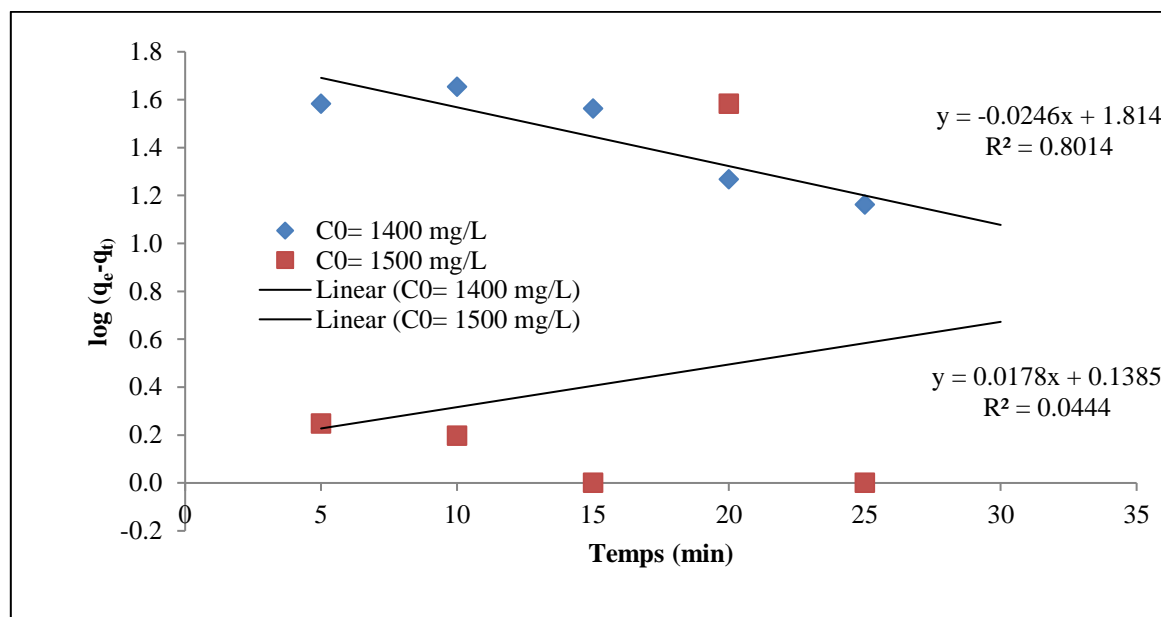


Figure. II.14. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le RN

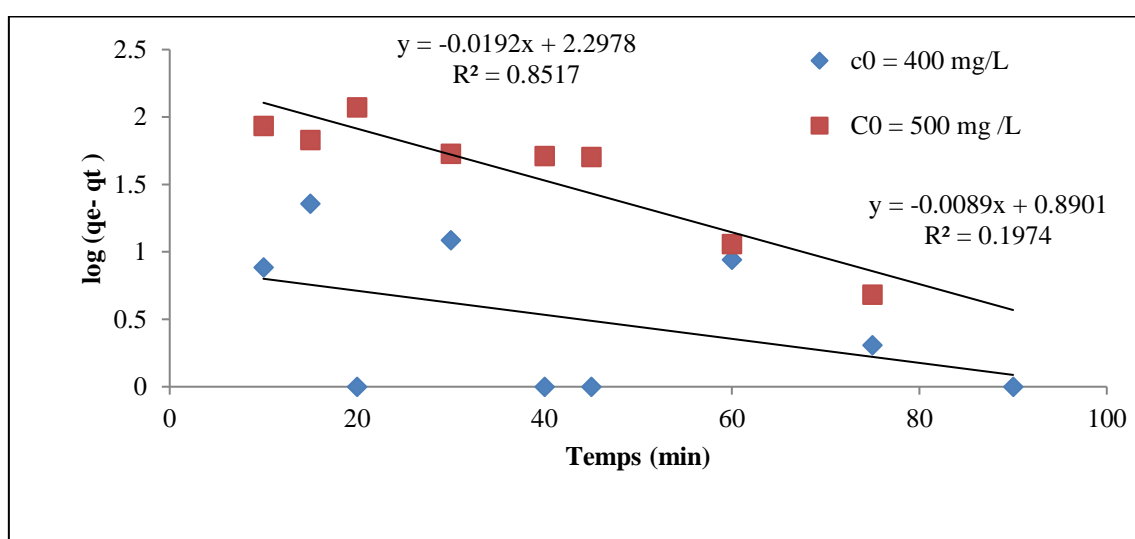


Figure. II.15. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le CI

II.6.2. Modèle de pseudo second ordre

Les résultats obtenus par le modèle pseudo-second-ordre sont présentés sur la figure (II.16) et (II.17).

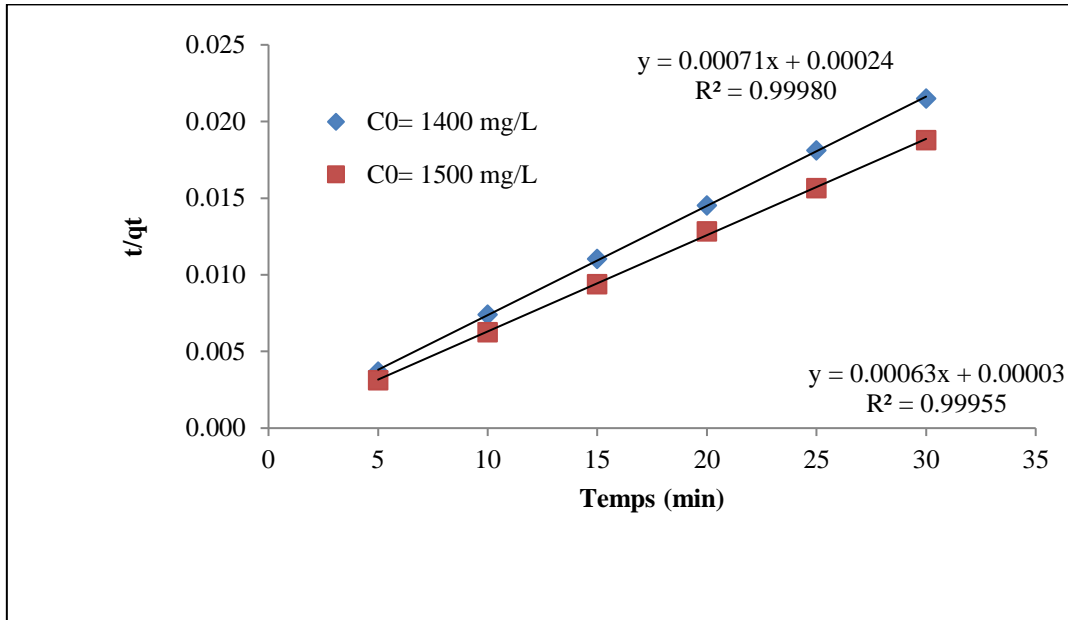


Figure. II.16. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre pour RN

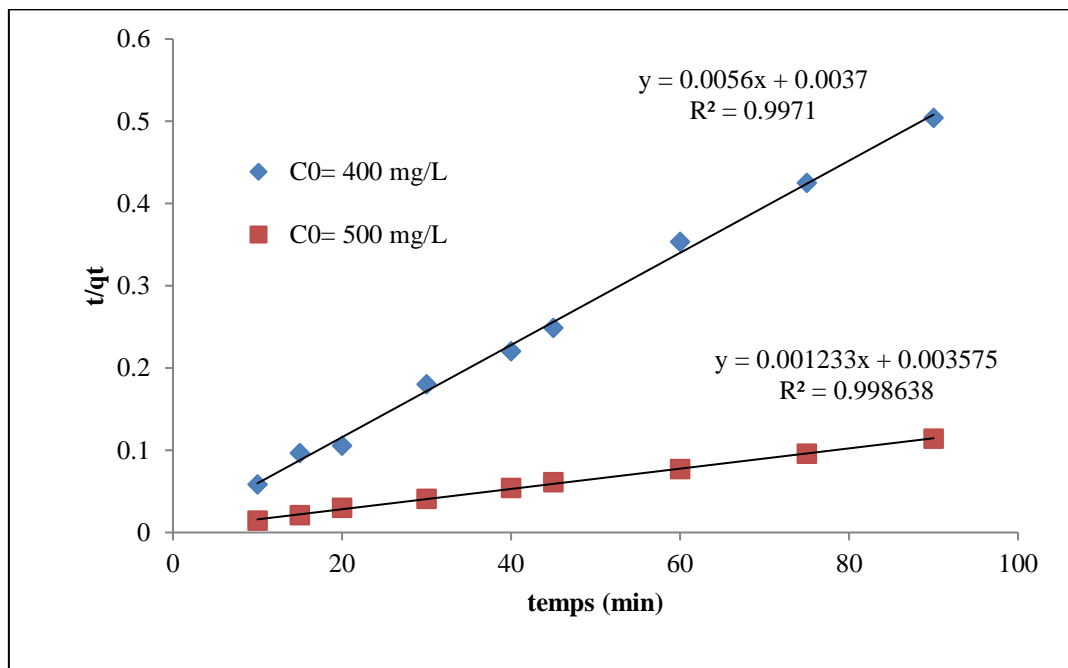


Figure. II.17. Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour CI

Chapitre II : Partie Expérimentale

Les constantes et les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) d'après les résultats obtenues sont regroupées dans le tableau (II.4) et (II.5).

Tableau. II.6. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination de RN

C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	<i>Modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Modèle de pseudo-second ordre</i>		
		q_{cal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
1400	1394,8	65,163	0,024	0,801	1408,451	0,002	0,9998
1500	1596,314	1,374	-0 ,017	0 ,044	1587,302	0,013	0,9995

Tableau. II.7. Paramètres des deux modèles cinétiques appliqués dans l'élimination de CI

C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	<i>Modèle de pseudo-premier ordre</i>			<i>Modèle de pseudo-second ordre</i>		
		q_{cal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	K_2 (g/mg.min)	R^2
400	178,594	7,762	0,008	0,197	178,571	0,00848	0,997
500	789,891	198,153	0,019	0,851	811,03	0,00043	0,998

Chapitre II : Partie Expérimentale

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

A partir des résultats de tableau (II.4) et (II.5), on remarque que la cinétique d'adsorption du RN et CI ne convient pas au pseudo-premier ordre. Le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre, on peut en déduire donc que ce dernier est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption des deux colorants sur le charbon actif. Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont presque proches à des quantités adsorbées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

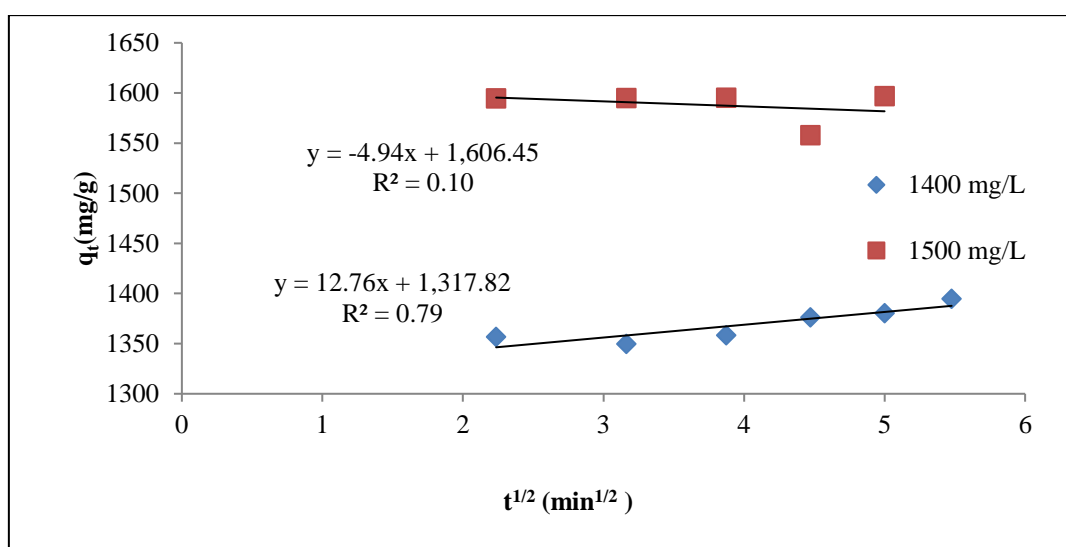
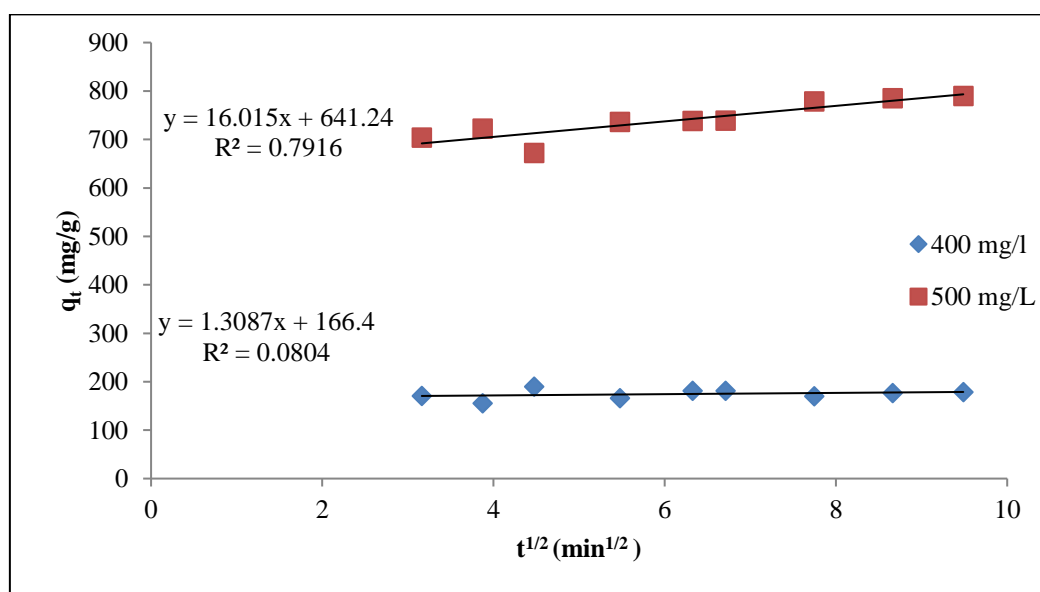


Figure. II.18. Représentation graphique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du RN.



Chapitre II : Partie Expérimentale

Figure. II.19. Représentation graphique de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du CI.

Tableau. II.8. Les paramètres cinétiques d'adsorption du RN et CI.

C ₀ (mg/L)	<i>Diffusion intra particulaire</i>		
	K_{int} (mg/g. min ^{1/2})	C (mg/g)	R²
Rouge Neutre			
1400	12,76	1317,83	0,79
1500	-4,944	1606,45	0,103
Carmin d'indigo			
400	1,305	166,4	0,08
500	16,01	641,2	0,791

D'après les résultats de tableau (II.6) on peut dire que la diffusion intra particulaire n'est pas l'étape limitant de cette réaction.

II.7. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption. En générale, l'isotherme d'adsorption fourni des informations sur l'amélioration des adsorbants et permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches).

Dans ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, les modèles les plus simples et les plus répandus.

Pour étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des béchers contenant 25 ml de solution de concentration de RN qui varient entre 1000 et 2200 mg/L et ajusté un pH=10,64 et introduit 1 g/L de charbon actif dans des béchers sont agités pendant 30 min, Et pour la solution CI qui varient entre 200 et 1500 mg/L et nous gardons le pH =7,6 de solution avec 2 g/L de charbon actif dans des béchers sont agités pendant 90 min , puis centrifugés et analysés

Chapitre II : Partie Expérimentale

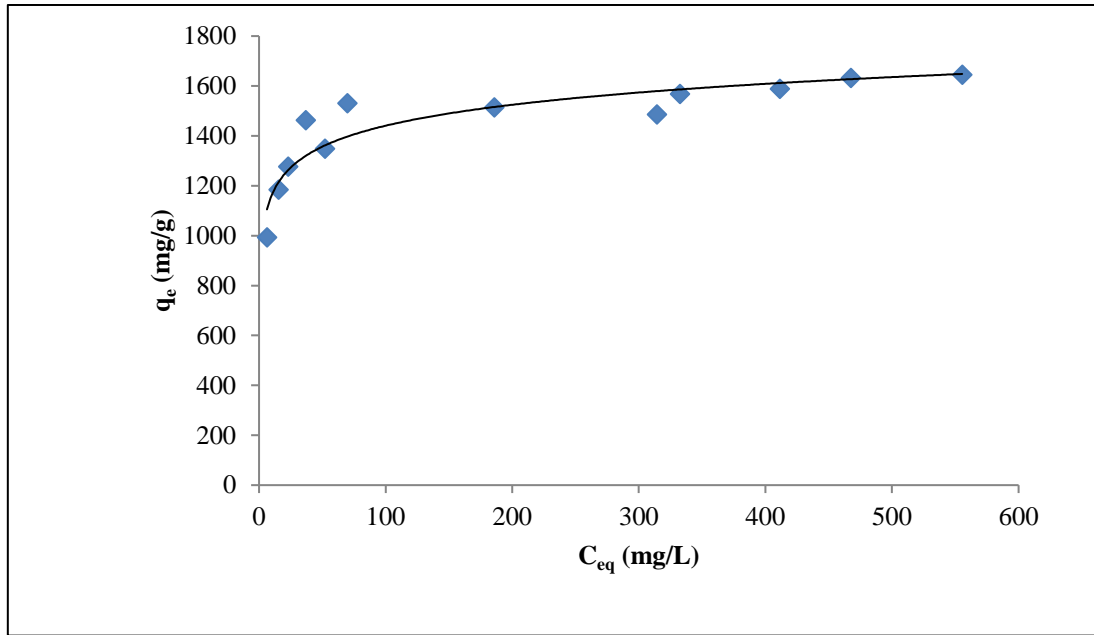


Figure. II.20. Isotherme d'adsorption de RN

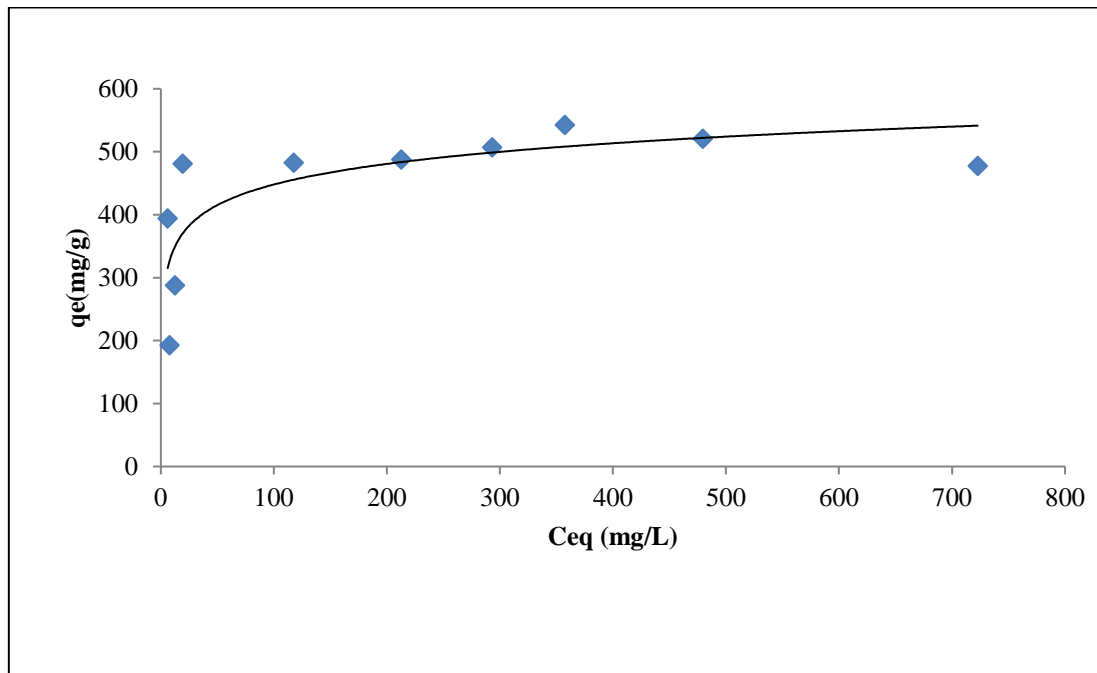


Figure. II.21. Isotherme d'adsorption de CI

D'après les figures II.20 et II.21, on remarque que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration du polluant jusqu'à atteindre un palier, ce qui indique

Chapitre II : Partie Expérimentale

la saturation des sites de la surface du charbon actif donc formation d'une monocouche. Les isothermes obtenus sont de type H d'après la norme de Giles et al.

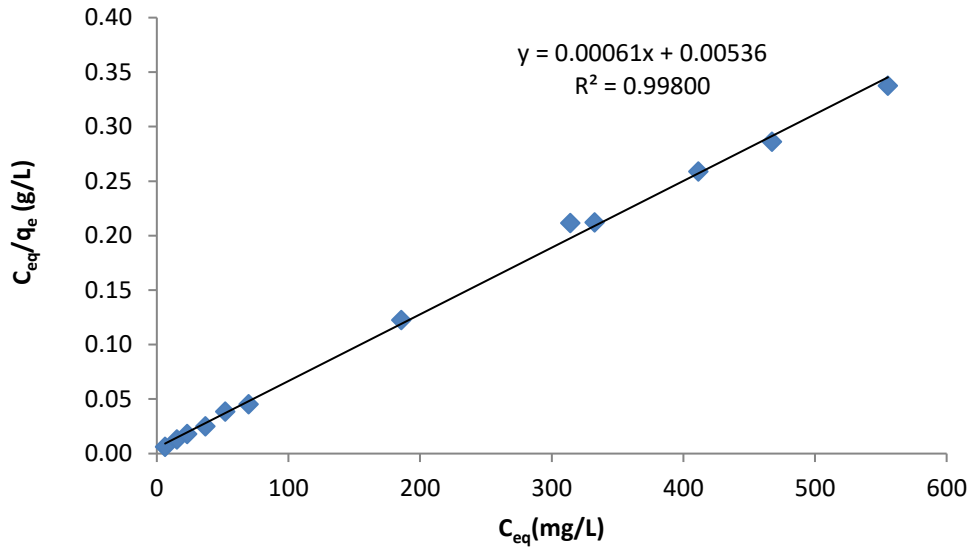


Figure II.22. Modèle linéaire de Langmuir de (RN).

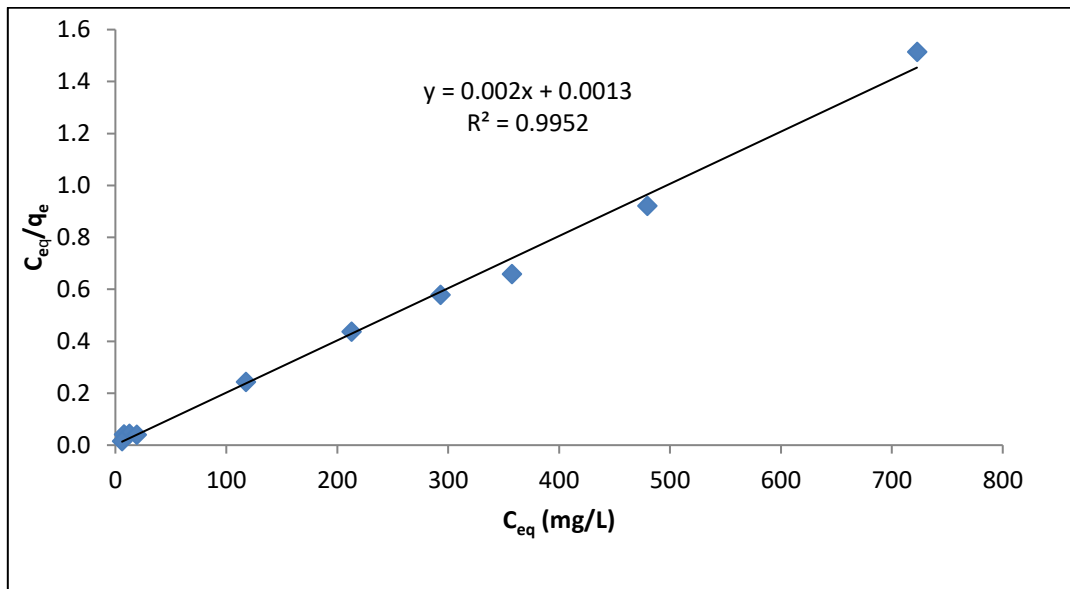


Figure. II.23. Modèle linéaire de Langmuir de (CI).

Chapitre II : Partie Expérimentale

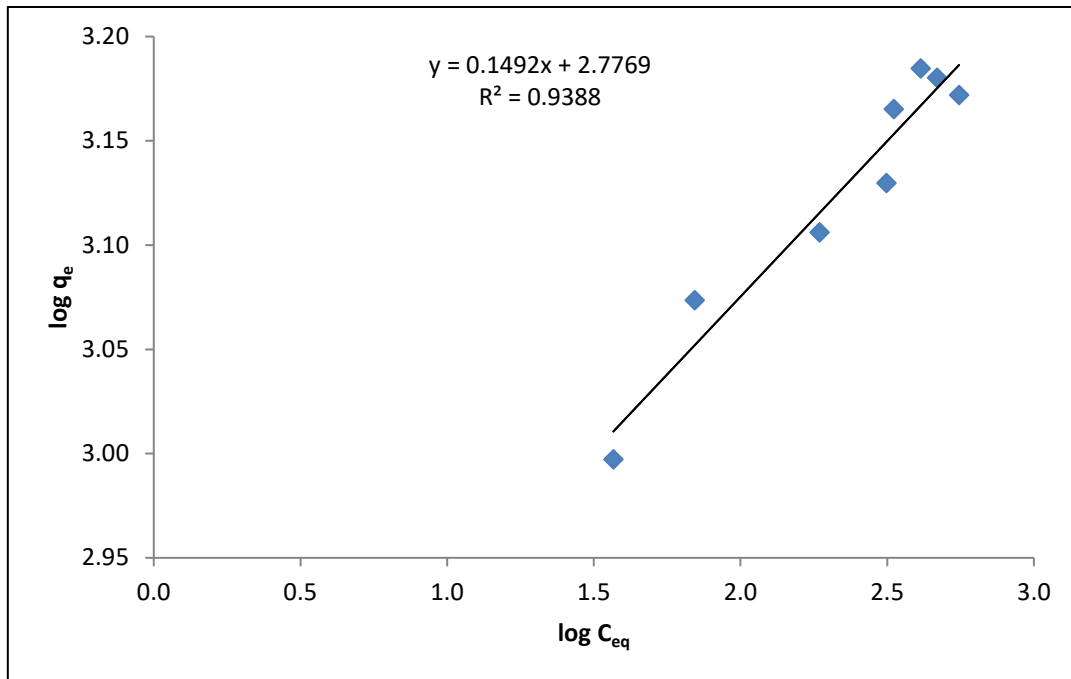


Figure. II.24. Modèle linéaire de Freundlich de (RN).

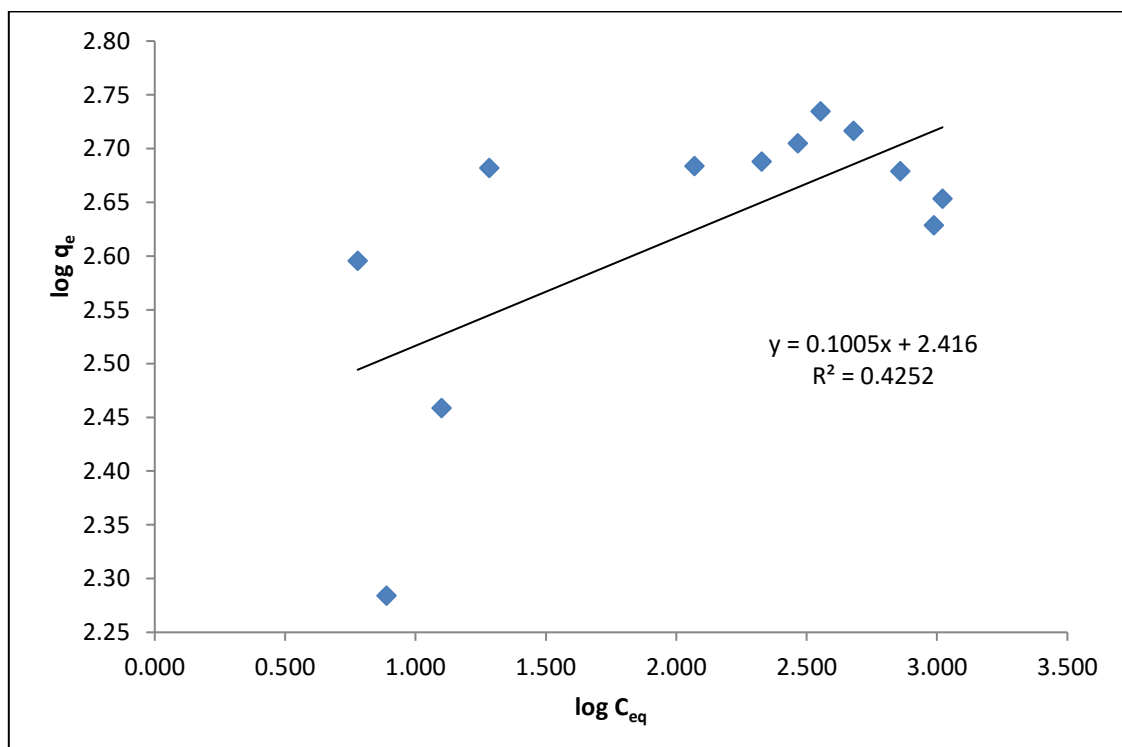


Figure. II.25. Modèle linéaire de Freundlich de (CI).

Chapitre II : Partie Expérimentale

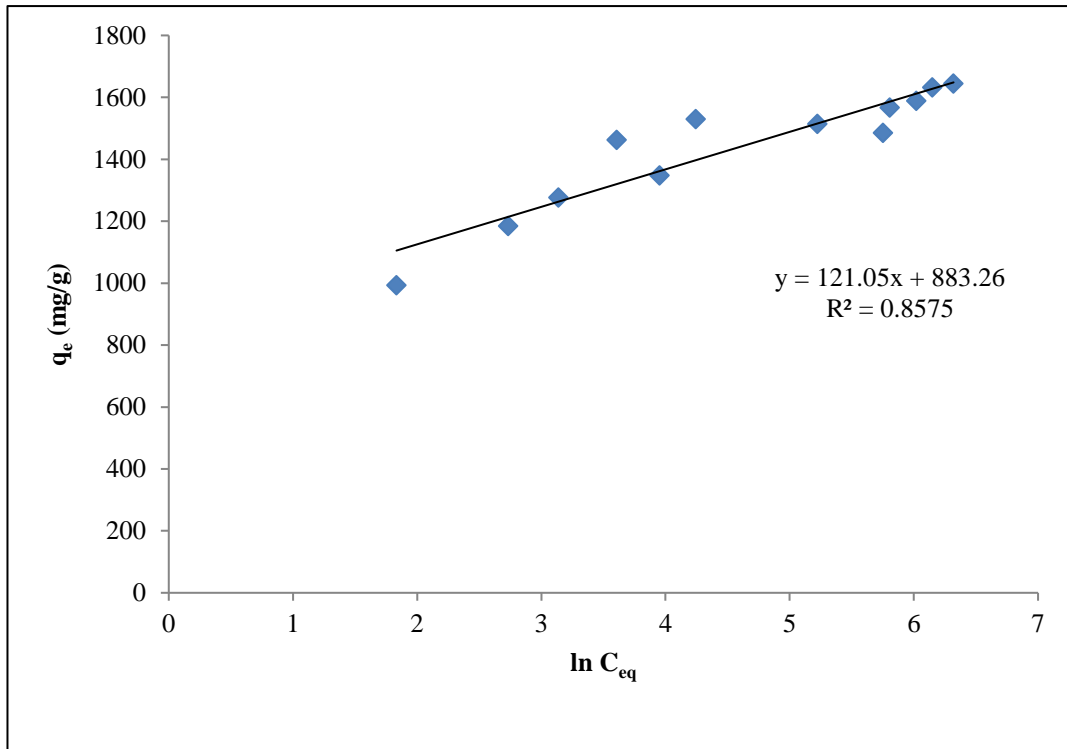
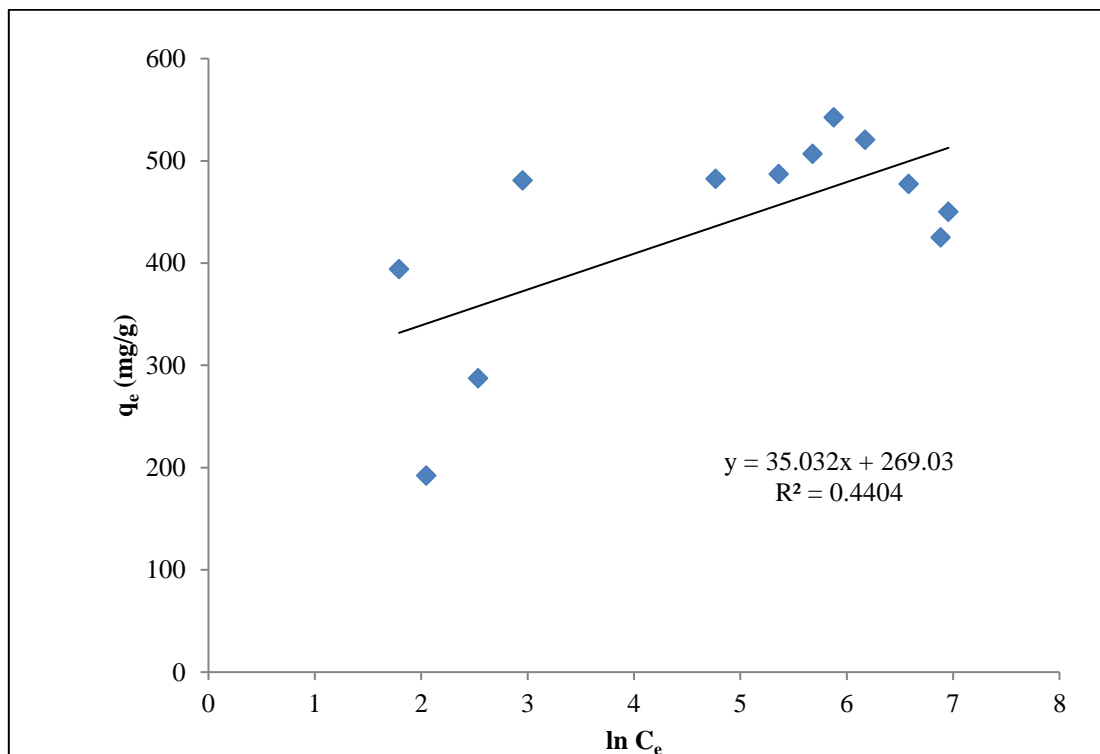


Figure. II.26. Modèle linéaire de Temkin de RN



Chapitre II : Partie Expérimentale

Figure. II.27. Modèle linéaire de Temkin de (CI)

Les allures obtenues montrent que le processus d'adsorption de colorant pourrait se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau. II.9. Principaux paramètres caractérisant les isothermes d'adsorption des deux colorants étudiés sur le CA.

	<i>Rouge Neutre</i>			<i>Carmin d'Indigo</i>		
<i>Isotherme de Langmuir</i>	K_L (L.mg ⁻¹)	b (mg.g ⁻¹)	R^2	K_L (L.mg ⁻¹)	b (mg.g ⁻¹)	R^2
	0,114	1639,344	0,998	2	500	0,995
<i>Isotherme de Freundlich</i>	K_F (L/g)	n	R^2	K_F (l/g)	n	R^2
	597,035	6,711	0,938	260,615	10	0,425
<i>Isotherme de Temkin</i>	K_T (L/mg)	B_T (kJ/mol)	R^2	K_T (L/mg)	B_T (kJ/mol)	R^2
	1479,077	121	0,857	2162,742	35,03	0,44

À partir des résultats obtenus, après la modélisation des isothermes d'adsorption (Langmuir, Freundlich, Temkin), On observe que l'isotherme d'adsorption est simulée correctement par le modèle linéaire de Langmuir avec un coefficient de détermination de 0.99 pour les deux colorants et une capacité d'adsorption de 1639,34 mg/g pour le Rouge Neutre et 500 mg/g pour le Carmin Indigo.

II.8. Conclusion

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure les résultats suivants :

- Le temps idéal pour l'absorption du colorant Rouge Neutre est de 30 minutes et pour le colorant Carmin d'Indigo est 90 min
- La meilleure quantité de charbon actif pour l'absorption du colorant de RN est de 0.025 mg et pour CI est de 0.05 mg

Chapitre II : Partie Expérimentale

- En cas d'étude thermodynamique on a RN endothermique parce que $\Delta H > 0$ et soit CI exothermique parce que $\Delta H < 0$.
- En cas d'étude cinétique, nous avons trouvé qu'il est possible d'étudier l'adsorption du charbon actif pour les colorants du premier et du second ordre afin d'approcher leurs résultats avec une préférence pour les colorants du second ordre.
- Le meilleur modèle pour absorber les colorants dans Isothermes est l'isothermes Langmuir.

***C**onclusion **G**énérale*

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La dépollution d'eaux contaminées peut être réalisée par différents procédés. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on peut citer l'adsorption sur des matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leur sélectivité. Le charbon actif, est largement utilisé comme matériau adsorbant, dans l'industrie, pour éliminer les composés indésirables. Sa grande surface spécifique, ses fonctions de surface, et sa répartition de taille de pore lui permettent d'adsorber de larges gammes de polluants toxiques.

Les résultats de l'étude d'optimisation (temps de contact, masse d'adsorbant, du pH de solution, et influence de la température) ont montré que l'adsorption sur CA est rapide, uniforme et efficace, ce qui confirme la présence de fortes interactions adsorbant/adsorbat.

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure les résultats suivants :

- La dose idéale du charbon actif pour une meilleure adsorption est de 1 g/L pour RN et de 2 g/L pour CI.
- Le temps de contact pour une absorption le plus complet est de 30 min pour RN et 90 min pour CI.
- L'influence du pH : les résultats étaient meilleurs pour un pH =10.6 pour RN et un pH =7.6 de solution pour CI.
- Le modèle cinétique pseudo-second ordre représente mieux cette adsorption avec une capacité d'adsorption calculée presque égale à celle expérimentale pour les deux colorants.
- Le modèle de Langmuir représente convenablement le processus de l'adsorption des deux colorants avec un coefficient $R^2 = 0,99$ et une capacité d'adsorption de 1639,34 mg/g pour le Rouge Neutre et 500 mg/g pour le Carmin Indigo.
- La constante de Freundlich $n > 1$ prouve qu'il y a une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG et ΔS) révèlent que la réaction d'adsorption est spontanée et moins ordonnée à l'interface solide-liquide
- L'effet de la température sur l'élimination du Rouge Neutre par le charbon actif préparé a montré que le processus est exothermique ($\Delta H < 0$) et la valeur positive de

Conclusion Générale

ΔH pour l'adsorption du carmin d'Indigo a montré que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique.

- L'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs de l'énergie libre, ce qui facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants.

Des recherches plus approfondies seront souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse de ce déchet, ce qui pourrait concurrencer des adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents organiques et inorganiques pour préserver un environnement sain et viable.

***R**éférence **B**ibliographique*

Référence Bibliographique

Référence Bibliographique

- [1] Adenuga, A.A.; Amos, O., D.; Oyekunle, J.A.O; Umukoro, E.H. Adsorption Performance and Mechanism of a Low-Cost Biosorbent from Spent Seedcake of Calophyllum Inophyllum Simultaneous Cleanup of Potentially Toxic Metals from Industrial Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(5) (2019) 103317.
- [2] Zhang, X.; Wang, T.; Xu, Z.; Zhang, L.; Dai, Y.; Tang, X.; Tao, R.; Li, R.; Yang, Y.; Tai, Y. Effect of heavy metals in mixed domestic-industrial wastewater on performance of recirculating standing hybrid constructed wetlands (RSHCWs) and their removal. *Chemical Engineering Journal* 379 (2020) 122363.
- [3] Cui, X.; Guo, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Zhu, W.; Shi, J.; Lin, C.; Gao, X. Application of remote sensing to water environmental processes under a changing climate. *Journal of Hydrology* 574 (2019) 892-902.
- [4] Singh, N. B.; Nagpal, G.; Agrawal, S.; Rachna. Water purification by using Adsorbents: A Review. *Environmental Technology & Innovation* 11 (2018) 187–240.
- [5] H Benansour, O Boughzala, D Dridi, et al., Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 2011. 24(3): p. 209-238.
- [6] Dutta, M.; Bhattacharjee, S.; De, S. Separation of reactive dyes from textile effluent by hydrolyzed polyacrylonitrile hollow fiber ultrafiltration quantifying the transport of multicomponent species through charged membrane pores. *Separation and Purification Technology* 234 (2020) 116063.
- [7] Sharma, M.; Halder, A.; Vaish, R. Effect of Ce on piezo/photo catalytic effects of Ba_{0.9}Ca_{0.1}Cex Ti_{1-x}O₃ ceramics for dye/pharmaceutical waste water treatment. *Materials Research Bulletin* 122 (2020) 110647.
- [8] Do Nascimento Júnior, W. J.; Aquino, R. V. S.; Barbosa, A. A.; Rocha, O. R. Development of a new PET flow reactor applied to food dyes removal with advanced oxidative processes. *Journal of Water Process Engineering* 31 (2019) 100823.
- [9] Shakir, K.; Elkafrawy, A.F.; Ghoneimy, H.F.; Beheir, S.G.E.; Refaat, M. Removal of rhodamine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation. *Water Research* 44(5) (2010) 1449–1461.
- [10] Núñez, J.; Yeber, M.; Cisternas, N.; Thibaut, R.; Medina, P.; Carrasco, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal
- [11] Nippatla, N.; Philip, L. Electrocoagulation-Flotation assisted pulsed power plasma technology for the complete mineralization of potentially toxic dyes and real textile wastewater. *Process Safety and Environmental Protection* 125 (2019) 143-156.

Référence Bibliographique

- [12] Venkatesh, S.; Venkatesh, K.; Quaff, A.R. Dye decomposition by combined ozonation and anaerobic treatment: Cost effective technology. *Journal of Applied Research and Technology* 15(4) (2017) 340–345.
- [13] L. Ming Sun, F. Meunier. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, Opérations Unitaires-Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730,(2003),p1-8.
- [14] Brião, G.V.; Jahn, S.L.; Foletto, E.L.; Dotto, G.L. Highly efficient and reusable mesoporous zeolite synthesized from a biopolymer for cationic dyes adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 556 (2018) 43-50.
- [15] Boudechiche, N.; Fares, M.; Ouyahia, S.; Yazid, H.; Trari, M.; Sadaoui, Z. Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal* 146 (2019) 1010-1018.
- [16] Brito, M.J.P.; Veloso, C.M.; Santos, L.S.; Bonomo, R.C.F.; Fontan, R.D.C.I. Adsorption of the textile dye Dianix® royal blue CC onto carbons obtained from yellow mombin fruit stones and activated with KOH and H₃PO₄: kinetics, adsorption equilibrium and thermodynamic studies. *Powder Technology* 339 (2018) 334-343.
- [17] Adsorption - Aspects théoriques : Adsorption et adsorbants | Techniques de l'Ingénieur
- [18] R. M. Barrer., «Zéolites and Clay minerals as sorbents and moléculaire sieves», ed. Academic press, London, 1978.
- [19] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, «Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications», Université Nationale Technique d'Athènes Grèce, 1^{ere} éd. Elsevier, 2006.
- [20] Saoudi, S., Hamouma, O. (2012). "Adsorption D'un Colorant Basique Bleu De Methylene Sur Une Argile Acidifie". These De Master, Université A. Mira, Bejaïa.
- [21] Nadir, B. (2018). "Enlèvement D'un Colorant Cationique A Partir De Solutions Aqueuses Par Un Matériau Sorbant Non Conventionnel Et A Faible Cout". These De Master, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- [22] C.H.Giles Smith, *J. Colloid Interf. Sci* 47(1974)p755-765.
- [23] M. Belmouden, Thèse de doctorat, faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [24] W. Stumm, *J.J Moyan-Aquatic, Chemistry, Ed 2*, Wiley inter-science J. ?Wiley and sons (1981).
- [25] Emad N. El Qada, Stephen J. Allen, Gavin M. Walker. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons.
- [26] AFNOR. La qualité des sols, terminologie, échantillonnage, contrôle et qualité. Tome 1. Editor AFNOR, 1996, Paris, p299-310.
- [27] Raoul Calvet et al. Pesticides dans le sol. Editions France Agricole, 2005.
- [28] R. Desjardins ; Le traitement des eaux ; 2eme Edition, école polytechnique de Montréal ; (1997).
- [29] C.E. Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979)
- [30] O. Hamdaoui, *J. Hazard. Materials*. B135 (2006) 264–273.

Référence Bibliographique

- [31] W.Rudzinski, A William. Steele, G. Zgrablich, «Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous solid Surfaces», Publisher : Elsevier Science et Technology Books (1997).
- [32] V.Fierro Torné-Fernández, A.Celzard, Microporous and mesoporous Materials (101), p 419-431,2007.
- [33] W. T.Tsai, Y.M.Chang, C.W. Lai, C.C. Lo, Applied clay Science 29(2005)149-154
- [34] K.G.Bhattacharyya and A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue on Nee (*Azadirachta indica*) leaf powder, J Dyes and pigments, 65(2005) 51-59.
- [35] S.Savas, Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. J Chemical Engineering, 138 (2008) 207–214.
- [36] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. J Hazardous Materials, 154 (2008) 337–346.
- [37] S.Karagoz a, Turgay Tay b, SuatUcar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methyleneblue adsorption. J BioresourceTechnology, 99 (2008) 6214–6222.
- [38] E. 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.
- [39] Alok qmqittal, Dipika Kaur, Arti Malviya, Jyoti Mittal, V.K.Gupta ..Adsorption studios on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste material as adsorbent. Journal of Colloïde and Interface Science;337(2009, 351.).
- [40] Brasquet C., Oussy J., Subrenat E. , Le cloirec P.(1996), Adsorption and selectivity of activated carbon fibres application to organics, Environmental technology, 17, p1245-1252.
- [41] Epuration digestive lors des intoxication digestives, Nîmes, le 27 novembre 1992.
- [42] Ho, Y and Mc Kay, G. The sorption of Lead (II) ion on peat. Water Research, V 33, (2) 578-584. (1999).