الجمهوريية الجزائريية الديممراطيية الشعبيية

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education And Scientific Research University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem



وزارة التعليم العالي و البحث العلميَ مامعت عبد الحميد بن باديس مستغانم

Département of Process Engineering

Ref:..../U.M/F.S.T/2024

قم / ج .م/ك.ع.ت//2024

قسم هندس الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

THÈME

Élimination d'un colorant azoïque en solution aqueuse

Par charbon actif

Présenté par

- 1- BENCHANDIKH NADIRA
- 2- MELIANI AMINA CHAIMA

Soutenu le 27/06/2024 devant le jury composé de :

Présidente : N.DOUARA MCA Université de Mostaganem

Examinatrice : H.DELLALI MAA Université de Mostaganem

Rapporteur : Z. BAHNES MCA ENS de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Merci à Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le courage pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Nous présentons nos grands remerciements à notre professeur BAHNES ZOHRA à l'ENS de Mostaganem d'avoir accepté de nous encadrer et de suivre notre travail de près avec sa sérénité et sa rigueur scientifique et les conseils précieux qu'elle nous a fourni au cours de notre travail.

Nous la remercions surtout pour sa disponibilité, sa confiance et sa compréhension qu'elle a toujours manifestées à notre égard. Si ce travail est mené à terme, c'est grâce à son aide et soutien. Qu'elle soit assurée de notre profonde estime.

Nous exprimons nos remerciements les plus chaleureux à madame N.DOUARA maitre de conférence A à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude à Mme H.DELALI Maître assistant A à l'Université de Mostaganem d'avoir accepté de faire partie de ce jury afin d'examiner notre travail.

Nous tenons à remercier profondément tous les doctorants de laboratoire nous citons : Mme. KHADIDJA, Mme FATIMA, Mme CHAIMA, Mr MOHAMED.

Nous tenons à remercier profondément tous les enseignants du département Génie des procédés et en particulier DR. MEKIBES Zohra chef du département de génie des procédés et tout son équipe pour leurs soutiens moraux et matériels.

Dédicace

Lhamdoulilah, qui m »a permis de voir ce jour tant attendu

Je dédie Mon travail:

A mes chers parents

MELIANI Ahmed & HALLEK Yamina

Pour l'éducation qu'ils m'ont prodigué avec tous les moyens et au prix de toutes les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard, pour le sens du devoir qu'ils m'ont enseigné depuis mon enfance.

A mes chères sœurs

HAMIDA, SAADIA, KHADIDJA, ASSMA & SARRA

Ainsi leurs maris et leurs enfants sans exception,

Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements. Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle. Que Dieu le Tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.

A mon cher frère

MOHAMED,

Pour toute l'affectation et de soutien inconditionnel que j'ai trouvés auprès.

A ma chère copine NADIRA,

Pour vous encouragements, votre amour ainsi que pour

Les moments inoubliables qu'on a vécus ensemble durant cette année. Bonne chance pour vous aussi

chaima

Dédicace

Je dédie ce modeste travail et ma profonde gratitude à :

À ma chère et douce maman (Salima) et À mon très cher papa (Manseur). Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération, et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et leurs précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma vie.

À Mes chères sœurs : NORIA, TOUTA FAREH

À Mon chère frère : Abd el hakim

Mes nièces: Mohamed, kawtar

À Ma binôme chaima qui m'a toujours soutenue, ainsi que toute sa famille.

A toutes mes chères amies, en témoignage de leurs sincères amitiés qui nous a liées.

A mes cousins et cousines, tantes et oncles, et à toute ma grande famille.

A toute la promotion de M2 génie procédé d'enivrement 2024 A Tous ceux qui m'aiment et que j'aime.

Nadira

Résumé

L'objectif de notre étude est de l'élimination de colorant anionique orange G par un charbon actif. Nous avons évalué l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et la surface accessible de bleu de méthylène afin de déterminer la surface du charbon actif. Les résultats ont révélé que notre charbon présente une surface spécifique limité. De plus, L'influence des différents paramètres d'adsorption : temps d'équilibre, dose de l'adsorbant, pH ont montré que la meilleure adsorption se fait à 2h, 8g/l et de pH=2 respectivement. Le modèle de Langmuir décrit bien le processus de l'adsorption d'orange G sur le charbon, et les modèles cinétiques : pseudo premier ordre, pseudo second ordre et diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour analyser les données obtenues pour l'adsorption d'orange G. Les résultats ont indiqué que le pseudo second ordre est la meilleure corrélation pour les données d'adsorption. L'analyse des paramètres thermodynamiques a révélé que le processus d'adsorption sur les substances étudiée, se fait avec des réactions spontanées et endothermiques.

Mots clés: adsorption, charbon actif, orange G.

الملخص

الهدف من دراستنا هو التخلص من الصبغة الأنيونية البرتقالية ج عن طريق الفحم المنشط. قمنا بتقييم قيمة اليود وقيمة الميثيلين الأزرق ومساحة السطح التي يمكن الوصول إليها بأزرق الميثيلين لتحديد مساحة سطح الكربون المنشط. كشفت النتائج أن الفحم لدينا يتمتع بمساحة سطح محددة محدودة. علاوة على ذلك، أظهر تأثير عوامل الامتزاز المختلفة وقت التوازن، كتلة الامتزاز والأس الهيدروجيني أن أفضل امتزاز عند 2سا، 8 غ/ل ودرجة حموضة 2 بالترتيب. تم وصف در اسة إيزوتارم الامتزاز بشكل جيد من خلال النموذج الرياضي لانغموير وفروندليش. حيث يصف نموذج لانغموير جيدًا عملية امتزاز البرتقالي G على الفحم، أما النماذج الحركية: من الدرجة شبه الأولى، والترتيب الشبه الثاني والانتشار الداخلي أشارت نتائجها إلى أن ترتيب الشبه الثاني هو أفضل ارتباط لبيانات الامتزاز. كشف تحليل الدراسة الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز على المواد المدروسة تتم بالتفاعلات التلقائية وماص للحرارة.

الكلمات الرئيسية: الامتزاز، الفحم المنشط، البرتقالي G.

Abstract

The objective of our study is the elimination of orange G anionic dye by activated carbon. We evaluated the iodine value, methylene blue value, and methylene blue accessible surface area to determine the surface area of activated carbon. The results revealed that our carbon. has a limited specific surface area. In addition, the influence of the different adsorption parameters balancing time, mass of adsorbent, pH showed that the best adsorption is at 2h, 8g/l and pH=2 respectively. The study of adsorption isotherms is satisfactorily described by the mathematical model of Langmuir and Freundlich. The Langmuir model describes well the process of orange G adsorption on carbon, and the kinetic models: pseudo first order, pseudo second order and intra-diffusion, The results indicated that pseudo-second order is the best correlation for adsorption data. The analysis of the thermodynamic parameters revealed that the adsorption process on the studied substances is done with spontaneous and endothermic reactions.

<u>Keywords</u>: adsorption, activated charcoal, orange G.

Liste des abréviations

(CA): Charbon actif.

(CAP): Charbon actif en poudre.

(CAG): Charbon actif en grain.

(EAC): Charbon actif extrudé.

(pH): Potentiel hydrogéne.

(UICPA): Union International de chimie pure et appliquée.

(BM) : Bleu de méthylène.

 (I_{BM}) : Indice de bleu de méthylène.

(UV): Ultra-violet.

(**OG**): Orange G

Liste des figures

Figure I. 1: Phénomène d'adsorption	3
Figure I. 2 : Types d'adsorption	4
Figure I. 3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide	7
Figure I. 4 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microp	oreux9
Figure I.5: Charbon actif en poudre	13
Figure I. 6 : Charbon actif en grain	13
Figure I. 7 : Charbon actif granulé	14
Figure I. 8: Structures des pores du charbon actif	15
Figure II. 1 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible	18
Figure II. 2 : Courbe d'étalonnage de l'indice du bleu méthylène	22
Figure II. 3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	23
Figure II. 4 : L'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène	24
Figure II. 5: La structure de l'Orange G	25
Figure II. 6 : Courbe d'étalonnage d'orange G	26
Figure II. 7: Le taux d'élimination d'orange G en fonction du temps.	27
Figure II. 8: Le taux d'élimination d'orange G en fonction de la dose	28
Figure II. 9 : L'influence de pH sur le taux d'élimination d'orange G	29
Figure II. 10: Isotherme d'adsorption d'orange G.	30
Figure II. 11 : Le modèle de Langmuir pour l'adsorption d'orange G.	31
Figure II. 12 : Le modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'orange G	31
Figure II. 13 : Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (C=100mg/l)	32
Figure II. 14 : Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (C=200mg/l)	33
Figure II. 15 : Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre (C=100mg/l)	33
Figure II. 16 : Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre (C=200mg/l)	34
Figure II. 17 : Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (C=100mg/l)	34
Figure II. 18 : Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (C=200mg/l)	35
Figure II. 19 : Evolution de Ln (K_d) en fonction de $1/T$ pour l'adsorption d'orange G	36

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Répartition des pores d'un charbon actif	15
Tableau II. 1 : L'établissement de la courbe d'étalonnage de l'indice de BM.	22
Tableau II. 2 : L'établissement de la courbe d'étalonnage de bleu méthylène	23
Tableau II. 3 : Caractéristiques physicochimiques d'adsorbant.	24
Tableau II. 4 : Caractéristiques de l'Orange G.	25
Tableau II. 5 : Les propriétés physico-chimiques d'orange G.	26
Tableau II. 6 : Le taux d'élimination d'orange G en fonction du temps	27
Tableau II. 7: Effet de la dose sur l'adsorption d'orange	28
Tableau II. 8: Effet du pH sur l'adsorption d'orange G.	29
Tableau II. 9 : Les paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption	31
Tableau II. 10 : Constantes cinétiques d'adsorption d'orange G pour les modèles.	35
Tableau II. 11: Paramètres thermodynamiques d'adsorption	37

Sommaire

Remerciement	i
Liste des abréviations	vi
Liste des figures	vii
Liste des tableaux	viii
Sommaire	ix
Introduction générale	1
Chapitre I : Étude bibliographique	
I.1 Introduction	3
I.2 l'adsorption	3
I.2.1. Types d'adsorption	3
I.2.1.1. Adsorption physique	3
I.2.1.2. Adsorption chimique	4
I.2.2. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	4
I.2.2.1. Température du milieu	4
I.2.2.2. pH de la solution	5
I.2.2.3. Concentration initiale d'adsorbat	5
I.2.2.4. Temps d'équilibre	5
I.2.2.5.Masse d'adsorbant	5
I.2.2.6. Nature de l'adsorbant	5
I.2.2.7. Nature de l'adsorbat	6
I.2.3. Isothermes d'adsorption	6
I.2.4. Classification des isothermes d'adsorption	6
I.2.5. Modèles d'isothermes	8
I.2.5.1. Isotherme de Freundlich	8
I.2.5.2. Isotherme de Langmuir	8
I.2.6. Cinétique d'adsorption	9
I.2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	10
I.2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre	10
I.2.6.3. Modèle d'intraparticulaire (Weber et Morris)	11
I.2.7. Thermodynamique d'adsorption	11
I.3. Adsorbants	12
I.3.1. Charbon actif	12
I.3.2. Type de charbon actif	13

I.3.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)	13
I.3.2.2. Charbon actif en grain (CAG)	13
I.3.2.3. Charbon actif extrudé (EAC)	13
I.3.3. Propriétés du charbon actif	14
I.3.3.1. Propriétés physiques	14
I.3.3.2. Propriétés chimiques	16
I.3.4. Qualités et performances du charbon actif	16
I.3.4.1. Dureté	16
I.3.4.2. Densité	16
Chapitre II : Étude expérimentale et discussion	
II.1. Introduction	18
II.2. Spectrophotomètre	18
II.3. Caractérisations de charbon actif	19
II.3.1. Indice d'iode	19
II.3.1.1. Préparation des solutions	19
II.3.1.2. Détermination de l'indice d'iode	20
II.3.2. Indice de bleu de méthylène	20
II.3.2.1. Préparation de la solution de l'indice de bleu de méthylène	21
II.3.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage d'I _{BM}	21
II.3.3.Détermination de la surface accessible au BM	22
II.3.3.1. Courbe d'étalonnage de bleu méthylène	23
II.3.3.2. Isotherme de Langmuir	24
II.4. Adsorption d'Orange G	25
II.4.1.Molécule étudiée	25
II.4.2. Etablissement le courbe d'étalonnage	26
II.4.3. paramètres de l'adsorption d'orange G	27
II.4.3.1. Effet de temps.	27
II.4.3.2. Effet de la masse	28
II.4.3.3. Effet de pH	29
II.4.4. Isothermes d'adsorption	30
II.4.5.Cinétique d'adsorption	32
II.4.6. Etude thermodynamique	36
Conclusion générale	39
Références	40

Introduction générale

Le développement considérable des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société, s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets polluants[1], en particulier les différents colorants qui sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques, cliniques et notamment l'industrie textile[2], la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et nuire à notre environnement, parmi ces colorant on trouve l'orange G qu'est le colorant le plus utilise dans la coloration du papier et du bois, la teinture des textiles et du cuir.

Pour réduire les effets néfastes de ces polluants et protéger notre environnement, plusieurs procédés sont mis en œuvre, en particulier, la technique de l'adsorption où les molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [3]. Il existe plusieurs adsorbants, le plus connu est le charbon actif. L'adsorption sur charbon actif est particulièrement intéressante de par sa simplicité, sa flexibilité, son coût et son efficacité de mise en œuvre. Pour cela, nous avons choisis un charbon actif pour l'élimination de l'orange G.

Dans le cadre de notre mémoire, nous avons structuré notre étude en deux chapitres :

Chapitre 1:

Etude bibliographique est consacrée à une généralité sur l'adsorption, les différents paramètres influant sur l'adsorption, les classes et les modèles les plus utilisés pour la description de ce phénomène. Ainsi, nous avons décrit des généralités sur le charbon actif, son mode de fabrication et son utilisation.

Chapitre 2:

Etude expérimentale nous exposons le matériel utilisé, la méthodologie expérimentale adoptée et les résultats obtenus leurs interprétations pour les caractérisations du charbon actif et les paramètres influençant sur l'adsorption ainsi que le travail entrepris consiste en une étude cinétique, modélisation des isothermes et étude thermodynamique.

Enfin, le mémoire est achevé par une conclusion générale.

Etude bibliographique

I.1 Introduction

L'adsorption est devenue aujourd'hui un phénomène très nécessaire pour la purification et la séparation des substances indésirables. Il est largement répandu pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, il a également une applicabilité large dans le traitement d'eaux résiduaires.

I.2 l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » ou « soluté » la molécule qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [4].

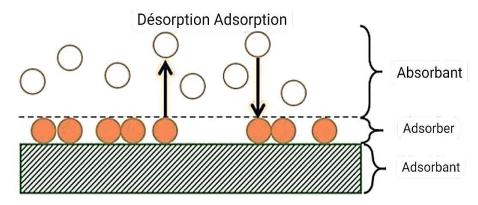


Figure I. 1: Phénomène d'adsorption

I.2.1. Types d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, il existe deux types d'adsorption qui se diffèrent complètement par les énergies mises en jeu et par leur nature

I.2.1.1. Adsorption physique

Ou adsorption de Van der Waal : elle se fait par des forces d'interaction physiques, et se produit sans modification de la structure moléculaire et parfaitement réversible [5]. De point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est spontané et entraine le passage du système (adsorbat + adsorbant) à un état plus stable (AG<0).

La physisorption est favorisée par une baisse température [6], et l'énergie de liaison <40kJ/mol.

I.2.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique Ou chimisorption ou encore adsorption activée est caractérisée par une réaction qui implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est l'énergie mise en jeu jusqu'à 400kJ/mol, le processus est alors beaucoup moins réversible, voire irréversible et engendre une couche monomoléculaire. [7]

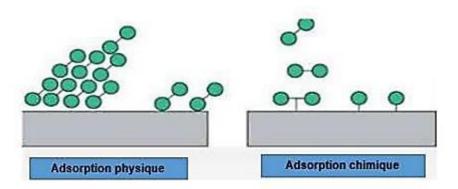


Figure I. 2: Types d'adsorption

L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [7].

I.2.2. Facteur influençant 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 :

I.2.2.1. Température du milieu

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique) alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ceci nécessite de fixer la température du processus dès le départ. [8]

I.2.2.2. pH de la solution

Le pH est un facteur important dans l'étude d'adsorption. Donc, il est judicieux de connaître le pouvoir d'adsorption à différents pH. L'effet du pH a parfois des effets non négligeables sur l'efficacité d'adsorption [9].

I.2.2.3. Concentration initiale d'adsorbat

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend de la concentration initiale des substances adsorbables [10]. En général, une concentration initiale plus élevée d'adsorbat peut augmenter la quantité totale d'adsorption, car il y a plus de molécules disponibles pour se fixer sur l'adsorbant.

I.2.2.4. Temps d'équilibre

Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants de point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées car il détermine le moment où un système atteint un état stable dans lequel les mesures et les prédictions deviennent fiables et significatives. [11]

I.2.2.5. Masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape fondamentale à toute étude sur l'adsorption, car elle joue un rôle très important sur le mécanisme d'adsorption et sur le coût de l'adsorbant [12].

I.2.2.6. Nature de l'adsorbant

La nature de l'adsorbant dépend de sa composition chimique et de sa structure. Certains adsorbants peuvent être plus efficaces pour retenir certaines substances en raison de leurs propriétés spécifiques. Cela peut influencer sur la capacité d'adsorption et la sélectivité de l'adsorbant : plus la surface est grande, plus on aura une meilleure adsorption, La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

I.2.2.7. Nature de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumique plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.

I.2.3. Isothermes d'adsorption

D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution $(Q_t = f(C_t))$ [13].

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_t = \frac{(C0 - Ct) \times V}{m}$$
 (I-1)

Q_t : la quantité adsorbée (mg/g).

C₀: Concentration initiale de la solution (mg/L).

C_t: Concentration résiduelle de la solution à l'instant t à (mg/L).

m: Masse d'adsorbant (g).

V : Volume initial de solution (L).

L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu une adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non [14].

I.2.4. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) [15]. La figure (I.3) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

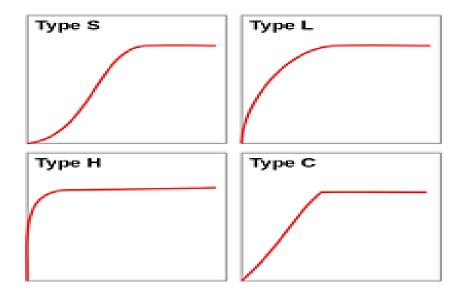


Figure I. 3: Les isothermes d'adsorption en phase liquide

Isotherme de type L

Ou isotherme de Langmuir, la plus utilisée, ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique. Ce type indique l'adsorption à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles [6].

Isotherme de type S

Ou isotherme Sigmoïde, il décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbat et adsorbat. La courbe est sigmoïde et possède donc un point d'inflexion [16].

Isotherme de type C

Cette isotherme est rencontrée dans le cas d'un solide microporeux, La courbe est une ligne d'origine zéro [17]. Cela signifie qu'il existe dans ce cas une relation linéaire jusqu'à une certaine concentration entre la quantité de soluté adsorbée et la concentration de celui-ci à l'équilibre ; audelà de cette concentration un plateau horizontal est atteint.

Isotherme de type H

Ou isotherme haute affinité, Ce type est un cas particulier de type « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide [18], c'est-à dire une forte interaction entre adsorbat et adsorbant est observée qui résulte d'une chimisorption.

I.2.5. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Les deux modèles à trois paramètres les plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

I.2.5.1. Isotherme de Freundlich (1906)

Dans de nombreux cas, l'isotherme d'adsorption peut être représentée d'une manière satisfaisante par l'équation la plus ancienne et qui a été proposée par FREUNDLICH :

$$q_e = k_F.C_e^{(1/n)}$$
 (I-2)

La forme linéaire de cette équation est :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (I-3)$$

Où:

 K_F et 1/n : constantes d'isotherme de Freundlich, elles se réfèrent respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption.

Ce : concentration d'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

qe : quantité de métal adsorbé par gramme de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

I.2.5.2. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple très répandu basé sur des hypothèses réactionnelles. Il suppose que l'élimination des espèces est réalisée par adsorption monocouche sur une surface homogène. Pour ce modèle tous les sites sont supposés identiques, ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. Ce modèle suppose qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées et l'énergie de liaison reste constante. [19]

Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{\text{K.b.Ce}}{_{1+\text{K.Ce}}} \tag{I-4}$$

La linéarisation de l'équation (I-4) nous donne :

$$\frac{\text{Ce}}{\text{ge}} = \frac{1}{\text{K.b}} + \frac{1}{\text{b}} c_{\text{e}} \tag{I-5}$$

Ce : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

x/m ou qe : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K: Constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

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

I.2.6. Cinétique d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes :

- **a- Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide ou gazeuse) au sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Le transfert de matière dépend de l'écoulement du liquide sur la surface de l'adsorbant. (très rapide)
- **b- Diffusion interne :** les molécules du liquide pénètrent à l'intérieur des pores. La diffusion dépend du gradient de concentration du soluté. (rapide)
- c- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des particules à la surface des pores de l'adsorbant (lente). [20]
- d- Adsorption : adsorption dans un micropore (très rapide).

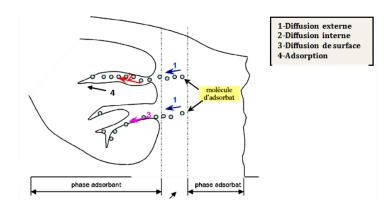


Figure I. 4: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants :

I.2.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Lagergren (1898) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}qt}{\mathrm{d}t} = K_{l}.\left(q_{e} - q_{t}\right) \tag{I-6}$$

K₁: La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min⁻¹)

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t. (mg/g).

qe : la capacité d'adsorption à l'équilibre. (mg/g).

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$Log (q_{e^{-}}q_{t}) = log q_{e^{-}}(\frac{K1}{2.303}) t$$
 (I-7)

En traçant log (q_e-q_t) en fonction du temps t, on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle de Lagergren.

I.2.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre la molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante :

$$Q_{t} = \frac{q_{e}^{2}K_{2}t}{1+q_{e}K}$$
 (I-8)

Où:

 \mathbf{K}_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mol $^{-1}$.min $^{-1}$).

q_t: la capacité d'adsorption à l'instant t. (mg/g).

qe: la capacité d'adsorption à l'équilibre. (mg/g).

Linéarisation de l'équation (I-8) donne :

$$\frac{t}{at} = \frac{1}{\text{K2ge}^2} + \frac{1}{\text{ge}} t \tag{I-9}$$

I.2.6.3. Modèle d'intraparticulaire (Weber et Morris)

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule sur un solide dépend de plusieurs étapes [19] : La molécule doit diffuser dans la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant qui se définit comme le transport externe. Transport de l'adsorbat de la surface à l'intérieur des sites par diffusion interne. Adsorption sur les sites actifs de l'adsorbant à la surface interne des pores.

Ainsi, l'équation généralement utilisée dans le cadre de la diffusion intraparticulaire, et attribuée à Weber et Morris, s'écrit [21] :

$$q_t = K_i t^{1/2} + C$$
 (I-10)

Avec:

 K_i : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.min).

C: paramètre de l'équation de Weber et Morris (mg/g).

I.2.7. Thermodynamique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique. Soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. [22]

La détermination des paramètres thermodynamiques (la chaleur d'adsorption (ΔH) et l'entropie d'adsorption (ΔS) est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat, Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van "t Hoff.

$$K_d = \frac{(\text{CO} - \text{Ce})V}{\text{Ceq.m}}$$
 (I-11)

 K_d : constante d'équilibre.

C₀: concentration initiale de l'adsorbât.

Ceq: concentration à l'équilibre de l'adsorbât.

Associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.\ln K_d \tag{I-12}$$

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmhotz :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$
 (I-13)

La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Van Thoff.

$$Ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$
 (I-14)

Avec:

ΔH: variation de l'Enthalpie (kj/mole).

 ΔS : variation de l'Entropie (j/mole K⁻¹).

ΔG: l'enthalpie libre (Kj/mole).

T: température absolue (K).

R: constante des gaz parfaits (J/mole. K).

I.3. Adsorbants

Les adsorbants sont nécessairement des solides microporeux ou mésoporeux, présentent des surfaces par unité de masse importantes [23]. Les adsorbants industriels les plus utilisés sont les charbons actifs, les oxydes d'aluminium, les silices, les tamis moléculaire. En général, les absorbants présentent un intérêt pour les applications industrielles qui doivent avoir les qualités suivantes :

- une haute capacité d'adsorption.
- une sélectivité élevée.
- une aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau.
- une grande inertie chimique.
- un prix peu élevé.

I.3.1. Charbon actif

Le charbon actif, également appelé (charbon activé) est un matériau carboné qui a été activé thermiquement ou chimiquement dans le but de devenir un adsorbant efficace pour l'élimination des polluants chimiques contenus dans l'eau ou des effluents liquides et gazeux. Il s'agit d'une structure amorphe composée principalement d'atomes de carbone, généralement obtenue après une étape de carbonisation d'un précurseur à haute température. [24]

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, 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, poly acrylonitrile) [25].

I.3.2. Type de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous différentes granulométrie : en poudre, en granulé et extrudé :

I.3.2.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 1 et 100 µm. Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement d'effluents liquides [26].



Figure I.5: Charbon actif en poudre

I.3.2.2. Charbon actif en grain (CAG)

Souvent abrégé en **CAG**, est une forme de charbon de haute pureté caractérisée par sa vaste surface et une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, il est utilisé dans de nombreuses applications de purification en phase liquide et gazeuse [26].



Figure I. 6 : Charbon actif en grain

I.3.2.3. Charbon actif extrudé (EAC)

Le charbon extrudé est un charbon actif en granulés de très haute qualité capable d'adsorber un très large éventail de gaz organiques volatils et d'odeurs. Il est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm [27]

Ce matériau est extrêmement utile lorsque la nature exacte des contaminants n'a pas été déterminée. Le charbon extrudé est un "adsorbant à large spectre" extrêmement efficace pour les applications industrielles.



Figure I. 7: Charbon actif granulé

I.3.3. Propriétés du charbon actif

I.3.3.1. Propriétés physiques

Le charbon actif est un matériau poreux, il possède des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surface spécifique, le volume et la taille des pores :

- ➤ La surface spécifique : La surface développée par le charbon actif est énorme : un gramme de charbon actif a une surface spécifique comprise entre 400 et 2 500 m².
- Le volume poreux et la taille des pores : La structure de l'adsorbant joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules, Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande. [28]

Selon la classification UICPA (Union International de chimie pure et appliquée), les tailles de pores sont réparties en trois groupes (voir figure (II .8)) :

- (a) les pores de largeur excédant 50nm appelés macrospores.
- (b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- (c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores).

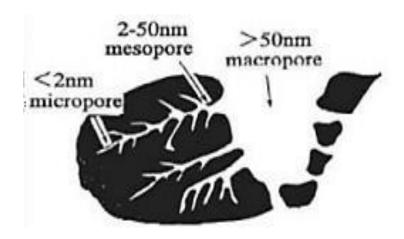


Figure I. 8 : Structures des pores du charbon actif

Tableau I. 1 : Répartition des pores d'un charbon actif. [29]

Désignation	Rayon moyen des	Volume poreux	Surface spécifique
	pores (nm)	(cm ³ /g)	$(\mathbf{m}^2/\mathbf{g})$
Micropores	< 2	0.2 - 0.6	400 – 2500
Mésopores	2-50	0,02-0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2-0,8	0,5 - 2

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption, généralement ce sont les micropores qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macrospores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores. Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis- àvis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

I.3.3.2. Propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du CA. La partie inorganique (les minéraux) du charbon actif, (silicates, aluminosilicates, oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium et sodium) sont importants dans les procèdes d'adsorption puisqu'ils modifient les interactions entre la surface du CA et l'adsorbat [30,31], ce qui permettent la formation des groupements fonctionnels qui définissent les propriétés superficielles et chimiques (acido-basique) jouant un rôle important dans l'étape de l'adsorption.

I.3.4. Qualités et performances du charbon actif

I.3.4.1. Dureté

C'est un facteur important dans le design du système de traitement puisqu'il s'agit en fait de la solidité mécanique des grains. Les différences de dureté des charbons actifs vont dépendre de la matière première et de leur macroporosité [32].

I.3.4.2. Densité

C'est un paramètre utilisé surtout pour les charbons actifs en grains, c'est le poids de charbon par unité de volume exprimé en kg/m ou dans certains cas en g/cm ». L'association American de l'eau recommande l'utilisation de charbons ayant une densité apparente supérieure à 350 kg/m². [33].

Étude expérimentale et discussion

II.1. Introduction

Ce chapitre est réalisé au laboratoire pédagogique du filière génie des procédés dans l'université abdelhamid ibn badis – Mostaganem, nous avons fait une étude expérimentale sur les différents paramètres qui jouent un grand rôle sur l'adsorption de colorant en solution aqueuse sur un charbon actif.

Notre objectif est de caractériser la structure poreuse du charbon actif sous forme de poudre. Sera ensuite étudiée l'adsorption d'un colorant textile anionique azoïque l'Orange G (acide orange 10) sur ce charbon actif.

II.2. Spectrophotomètre

Nous avons utilisé dans notre étude le spectrophotomètre ultra-violet / visible qui est un appareil permettant de mesurer l'intensité de la lumière qu'il reçoit, une fois celle-ci passée à travers un récipient transparent (cuvette dont la matière doit être adaptée à la longueur d'onde), contenant la solution à étudier. La méthode repose sur la loi de BEER-LAMBERT.

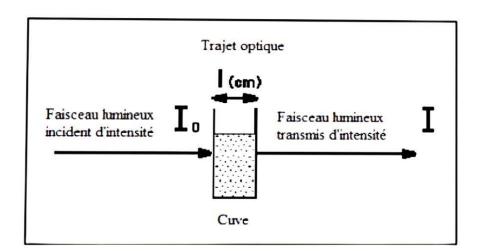


Figure II. 1 : Schéma de principe de la spectroscopie UV-Visible.

La loi de BEER-LAMBERT traduit que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration :

$$A = log (I_0/I) = \epsilon.l.c$$

A : est l'absorbance (sans unité).

 ε : le coefficient d'extinction molaire (en L.mol⁻¹).

1: le trajet optique (en cm).

 I_0 : intensité incidente.

I : Intensité transmise.

II.3. Caractérisations du charbon actif

Nous avons également procédé à la caractérisation du charbon actif (adsorbant) par différentes techniques à savoir l'indice d'iode, l'indice du bleu de méthylène et la surface accessible au bleu de méthylène.

II.3.1. Indice d'iode

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs. Ce test est utilisé pour l'évaluation de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. [34]

L'indice d'iode est défini comme la quantité d'iode en mg adsorbée par 1g d'adsorbant quand la concentration d'iode dans la solution résiduelle (iodure de potassium KI) est de 0,02 N. La méthode analytique adoptée repose sur la technique volumétrique. Elle repose sur des phénomènes redox liés à la transformation de I_2 en I^- ou inversement. L'iode élémentaire est réduit en I^- selon la réaction suivante :

$$I_{2} + 2e^{-} \longrightarrow 2I^{-}$$

II.3.1.1. 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 (Na₂S₂O₃, 5H₂O), 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.3.1.2. Détermination de l'indice d'iode

On pèse 1g de chaque adsorbant préparé qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, on le transpose dans un flacon, on ajoute 10 cm³ de HCl (5%) et remue doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, on porte à ébullition pendant 30 secondes, on laisse refroidir à température ambiante, on transpose 100 cm³ de la solution d'iode dans le flacon, on le bouche immédiatement et on agite rigoureusement pendant 30 secondes, on filtre, ensuite on écarte les 20 à 30 cm du filtrat et on récupére le reste dans un bécher.

On pipete 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm, on titre avec $Na_2S_2O_3(0,1N)$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, on y ajoute 2 à 3 cm³ d'amidon (1%) ou de thiodène fraîchement préparé et on titre goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, on note le volume V'.

On Calcule la molarité du filtrat R selon l'équation suivante :

$$R = (0,001. V')/2$$

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

$$\mathbf{D} = (\frac{0.01}{R})^{0.165}$$

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

Indice d'iode (mg/g) =
$$\frac{[1269,1-(V'.27,92)].D}{m}$$

m: la masse de l'adsorbant charbon actif.

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

II.3.2. 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. [35] 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 119 Å² [36].

II.3.2.1. Préparation de la solution de l'indice de bleu de méthylène

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

- **1-** Une solution d'acide acétique (0,25%) : on prélève avec la pipette 2,5mL de CH₃COOH et on introduit dans 1000 mL d'eau distillée dans une fiole de 1L, compléter jusqu'a trait de jauge.
- 2- Une solution de BM de concentration (1200 mg/L): Dans une fiole de 1000 mL, on dissout 1,2 g de bleu de méthylène dans 100 mL d'acide acétique et on dilue jusqu'au trait de jauge 1L (solution mère de BM), puis on agite par un barreau magnétique jusqu'à dissolution complète, on lave le barreau à l'intérieure de la fiole puis on l'enlève et on complète au trait de jauge (cette solution doit être conservée à l'abri de la lumière).

3/ Pipeter des concentrations différentes de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec de l'acide acétique (0,25%) jusqu'au trait de jauge (1L).

Pour déterminer l'indice de BM, on pèse 0,1g de charbon actif qui est mis en contact avec 25 mL de solution de BM à la concentration de 1200 mg/L, le mélange est agité pendant 30 min, ensuite centrifugé et puis analysé par un spectrophotomètre à une longueur d'onde de λ_{max} = 620 nm. On Calcule l'indice de BM par la relation suivante :

Indices BM =
$$(\frac{(1200-ceq).V}{1000m})$$

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

V : le volume de solution (25mL).

II.3.2.2. Détermination de la courbe d'étalonnage de I_{BM}

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, puis on lit l'absorbance. Les résultats sont montrés dans le tableau (II.1) et la figure (II.2).

 C (mg/L)
 3
 6
 9
 12

 ABS
 0,248
 0,55
 0,851
 1,139

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

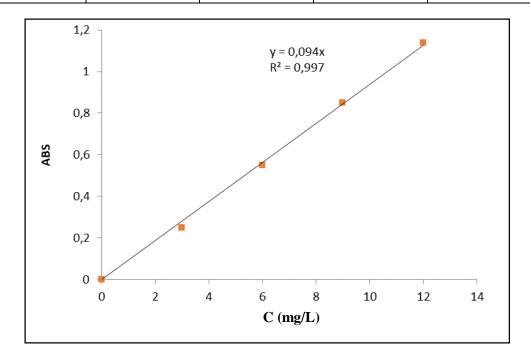


Figure II. 2 : Courbe d'étalonnage de l'indice du bleu méthylène.

La figure ci-dessus exprime la relation entre l'absorbance et la concentration qui nous permettons de calculer la concentration inconnue de la solution pour la détermination l'indice de bleu méthylène.

II.3.3. Détermination de la surface accessible au BM

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agité avec 25 ml de solution de Bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé.

On détermine la surface disponible au Bleu de Méthylène par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{S.N.b}{M}$$
 en (m^2/g)

 S_{BM} : surface spécifique (m²/g).

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir.

N: nombre d'Avogadro (6.023*10²³).

M: masse molaire de Bleu de méthylène (319,852g/mol).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 Å²)

II.3.3.1. Courbe d'étalonnage de bleu méthylène

Dans le but de préparer une solution de bleu méthylène et à l'aide d'une balance analytique, 0.1g du produit a été dissous dans 1L d'eau distillé, à partir de la solution préparée des étalons de concentration allant de 1 à 6 mg/L ont été préparés, Chaque étalon a été analysé par un spectrophotomètre 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.3)

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

C (mg/L)	1	2	3	4	5	6
ABS	0,13	0,312	0,528	0,693	0,842	1,032

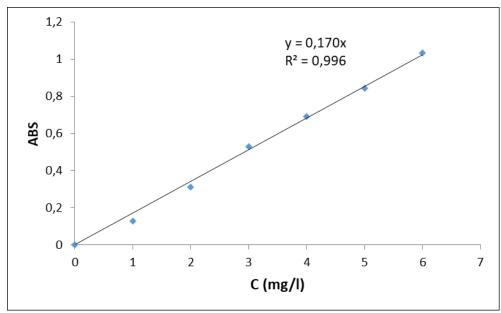


Figure II. 3 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

La courbe représente la relation entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de Détermination $R^2 = 0.995$, ce qui indique un bon ajustement linéaire et une équation y = 0.17.x

II.3.3.2. Isotherme de Langmuir

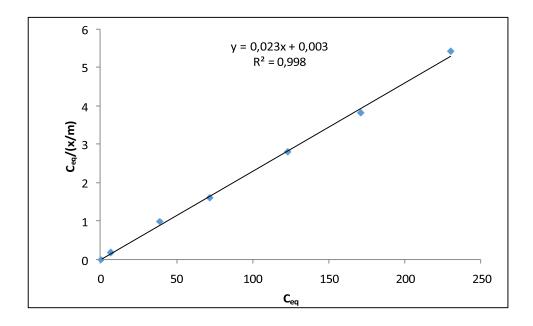


Figure II. 4 : L'isotherme de Langmuir du bleu de méthylène.

D'après l'isotherme de Langmuir, on calcule la capacité maximale d'adsorption que l'on a trouvé b= 43,48 (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 $S_{BM} \ (m^2/g)$	
347,485	28,19	97,43	

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 347,485 mg/g, il est relativement bas, indiquant que ce charbon a une capacité d'adsorption limitée.

De plus selon résultat de l'indice de bleu méthylène nous avons obtenu une valeur de 28,19 (mg/g) qui suggère que le charbon actif a une capacité modérée pour l'adsorption, Ensuite la surface de bleu méthylène indique que notre absorbant présente une faible capacité d'adsorption envers les molécules de taille inférieure à 119 A^2 .

II.4. Adsorption d'Orange G

II.4.1. Molécule étudiée

Le colorant utilisé dans cette étude est l'Orange G, sa structure moléculaire représentée ci-dessous, il est appellé aussi [Orange 10 ou sel sodique de 1'acide 1,3 naphtalène sulfonique 7-hydroxy-8-(phénylazo)], il appartient à la famille des azoïques (-N=N-). C'est un composé cancérigène, mutagène et provoquant l'apparition des granulations de Heinz dans l'hématite du rat. Il sert à la teinture des fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie sur lesquelles il se fixe par ses groupements polaires .Un balayage de la longueur d'onde maximale des colorants dans le domaine visible a révélé une longueur d'onde maximale de 480 nm pour l'orange G[37].

Figure II. 5 : La structure de l'Orange G

Les principales caractéristiques de ce colorant sont données dans le Tableau suivant :

Formule brute	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2$, 2Na
Masse moléculaire (g/mol)	452,37
Longueur d'onde max (nm)	480
Point de décomposition	390
Solubilité dans l'eau à 20°C (g/l)	70

Tableau II. 4 : Caractéristiques de l'Orange G.

Il est stable dans des conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, des oxydes de soufre, et des oxydes d'azote. Généralement, il est utilisé dans la coloration du papier et du bois, la teinture des textiles et du cuir, en cosmétique, dans les encres et les crayons de couleur et en tant que tache biologique.

II.4.2. Etablissement de la courbe détalonnage

ABS

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées à partir d'une solution mère, nous avons dissous 0,01 g du colorant dans 100 ml d'eau distillée, afin de préparer une solution de concentration égale à 100 mg/L.

Les solutions filles utilisées sont obtenues par dilution de la solution mère d'orange G en se basant sur la loi de dilution des solutions. Ensuite chaque étalon a été analysé par spectrophotométrie à la longueur d'onde de 480 nm, qui a été déterminée par balayage.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.5 et représentés graphiquement sur la figure II.6.

						-	_	
(mg/L)	0	2,5	5	10	15	20	25	30
3S	0	0,103	0,218	0,399	0,607	0,811	0,973	1,181

Tableau II. 5 : Les propriétés physico-chimiques d'orange G.

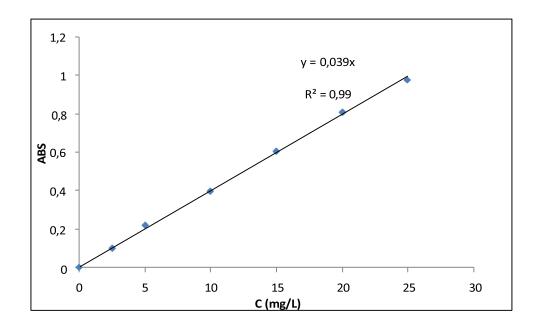


Figure II. 6: Courbe d'étalonnage d'orange G

D'après les résultats obtenus dans la figure (II.6), la courbe est une droite passant par l'origine dont l'équation est de la forme : ABS = 0.039.C, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0.998$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire.

II.4.3. Paramètre de l'adsorption de l'Orange G

II.4.3.1. Effet du temps

L'étude de l'adsorption de l'orange G en fonction du temps permet de déterminer le temps nécessaire de contact entre l'adsorbant-adsorbat pour établir un point d'équilibre de l'adsorption.

Nous avons préparé deux solutions d'orange G de concentrations égales à 25 et 50 mg/L. Dans une série des béchers, nous mettons 25 ml de la solution préparée puis nous avons introduit 0,1g de charbon actif. L'ensemble des béchers sont agités à des différents intervalles de temps allant de 30 min à 4h, puis centrifugés pour séparer l'adsorbat de l'adsorbant. La lecture est faite par spectrophotométrie ultra- violet / visible. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau **II.6** et la figure **II.7** suivantes :

Tableau II. 6: Le taux d'élimination d'orange G en fonction du temps.

t	30min	1h	2h	3h	4h
C=50mg/L	27,179	28,205	39,487	37,948	39,487
C= 25mg/L	35,48	47,17	59,17	61,02	56,30

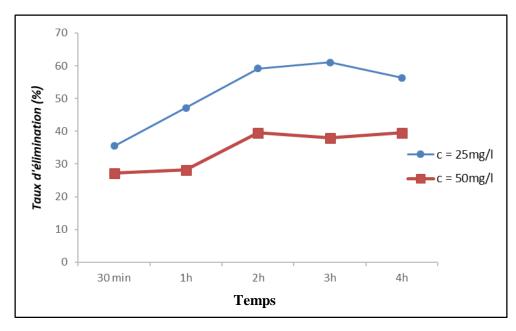


Figure II. 7: Le taux d'élimination d'orange G en fonction du temps.

Les résultats de cette figure montrent que le taux d'élimination de l'Orange G augmente rapidement avec le temps, ce qui confirme la présence d'interactions fortes entre le colorant et le CA présent dans les solutions, le palier de saturation est obtenu à partir de 2h de contact. Au-delà de cette durée, la concentration résiduelle reste constante pour cela le temps de 2h est considéré comme un temps optimal pour les expériences suivantes.

II.4.3.2. Effet de la masse

Dans le but de déterminer la dose de l'adsorbant, un volume de 25 ml de solution de colorant de concentration 50mg/L a été mélangé et agité respectivement avec 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 et 0,4 g de charbon pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Les échantillons ont ensuite été centrifugés et la concentration en colorant du surnageant a été déterminée Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau **II.7** et la Figure **II.8**

 Dose (g/L)
 2
 4
 8
 12
 16

 Taux(%)
 30,769
 45,641
 60,923
 62,307
 63,948

Tableau II. 7: Effet de la dose sur l'adsorption d'orange

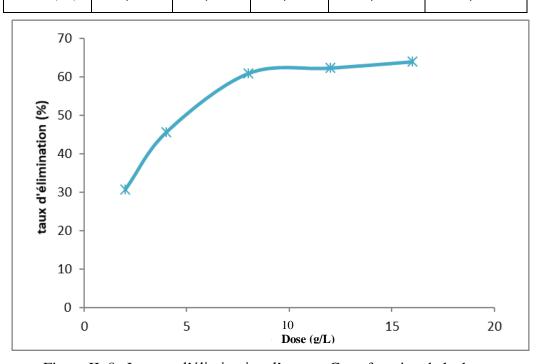


Figure II. 8 : Le taux d'élimination d'orange G en fonction de la dose

La figure **II.8** montre que le taux d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant, la dose de 8 g/L de charbon actif est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 64 %. Ce résultat pourrait être attribué à l'augmentation de la surface de contact et à la disponibilité de plus de sites d'adsorption donc il est utile de travailler avec cette dose d'adsorbant (8 g/L).

II.4.3.3. Effet de pH

Le pH est un facteur important dans l'adsorption, il peut influencer la quantité adsorbée par un solide. Dans notre étude nous avons étudié l'efficacité d'adsorption du colorant en variant le pH à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N) selon le pH désiré.

Nous avons préparé une série des béchers dont lesquels on a versé 25 ml d'une solution de concentration de 100 mg/l et on a ajusté le pH à déférentes valeurs (2; 4; 6; 8; 10; 12), puis on a introduit une masse de 0,2 g de charbon actif. L'adsorption a été effectuée sous une agitation pendant un temps d'équilibre équivalant à 2h, ensuite les échantillons ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible. Les résultats sont mentionnés dans le tableau II.8 et représentés sur la figure II.9:

pН	2	4	6	8	10	12
Taux	07.049	F2 207	46 410	26 152	40.512	74 7425
d'élimination(%)	97,948	52,307	46,410	36,153	40,512	74,7435

Tableau II. 8: Effet du pH sur l'adsorption d'orange G.

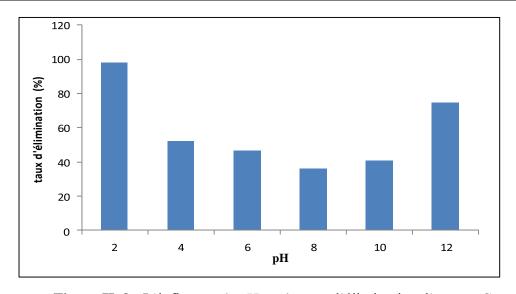


Figure II. 9: L'influence de pH sur le taux d'élimination d'orange G

D'après la figure II.9, on remarque que la quantité adsorbée de colorant est plus élevé pour un pH=2 pour notre charbon actif. C'est à cette valeur de pH que nous avons établi l'isotherme d'adsorption.

II.4.4. Isothermes d'adsorption

Pour étudier l'isotherme d'adsorption, on prépare une série des erlenmeyers contenant 25 ml de solution de concentration qui varient entre 100 et 1000 mg/L auxquelles on a ajouté la dose de l'adsorbant trouvé auparavant et ajusté à un pH=2. L'ensemble des erlenmeyers sont agités pendant 2h, puis centrifugés et analysés, l'isotherme d'adsorption obtenue est représentée sur la figure suivante :

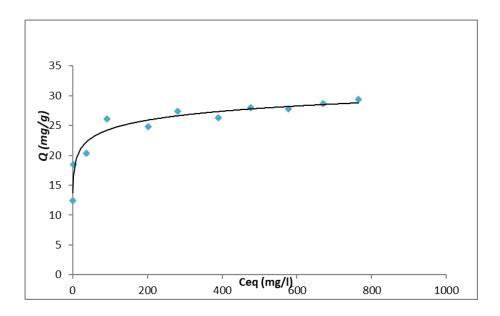


Figure II. 10: Isotherme d'adsorption d'orange G.

La figure II.10, montre que l'isotherme d'adsorption de l'orange G présente une allure d'isotherme de type H selon la classification de Giles. Ce type d'isotherme est généralement obtenu lorsqu'il y a une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant à faibles concentrations. Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale de colorant et atteint un palier correspondant à une capacité d'adsorption maximale.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich qui sont largement utilisés. Les paramètres obtenus des modèles isothermes à partir de la régression linéaire sont tabulés dans les tableaux II.9 et représentés graphiquement sur les figures II.11 et II.12 :

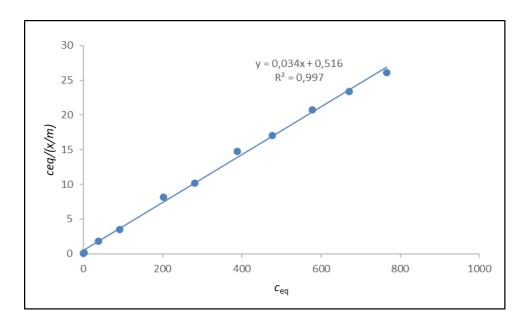


Figure II. 11 : Le modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption d'orange G.

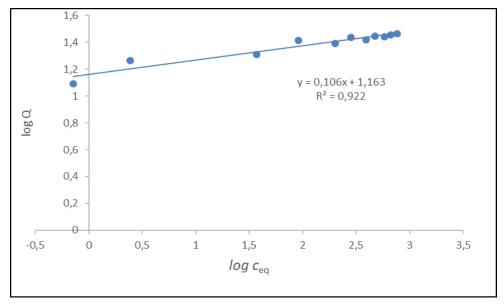


Figure II. 12 : Le modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption d'orange G.

Tableau II. 9: Les paramètres caractérisant les deux isothermes d'adsorption

Langmuir				Freundlic	h
b (mg/g)	K (L/mg)	\mathbb{R}^2	n K _F (L/mg)		\mathbb{R}^2
29,41	0,066	0,997	9,43	14,55	0,922

D'après le tableau II.9, Les coefficients de détermination R² sont satisfaisants en les comparant avec ceux obtenus par le modèle de Langmuir, il apparaît clairement que la fixation du colorant sur le CA obéit au modèle de Langmuir. Cela suggère que l'adsorption du colorant sur la surface du CA est une adsorption monocouche avec une capacité maximale de 29,41mg/g. Le modèle de Freundlich a un coefficient de détermination de 0,92 avec une valeur de n supérieure à 1 (9,43), cela signifie que l'adsorption de l'Orange G par charbon actif est favorable [38], ce qui indique que les sites d'adsorption sont hétérogènes.

II.4.5. Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 25 ml de solution de colorant à des concentrations de 100 mg.L⁻¹ et 200 mg.L⁻¹ et à pH égale à 2 avec des doses de 8 g/l de ca dans des béchers. L'homogénéisation des mélanges est assurée par une agitation constante. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps (15min à 120min) et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau II.10 et représentés sur les figures II.13, II.14, II.15, II.16, II.17 et II.18 :

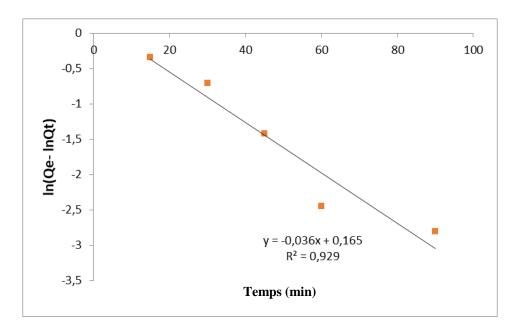


Figure II. 13 : Le modèle cinétique du pseudo premier ordre (C=100mg/l)

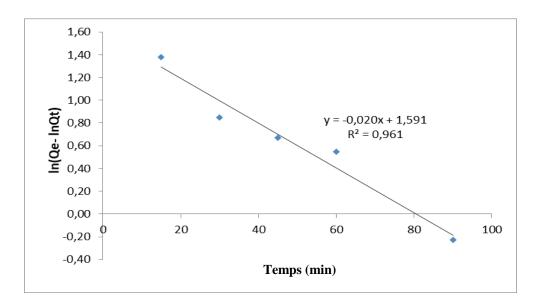


Figure II. 14 : Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (C=200mg/l)

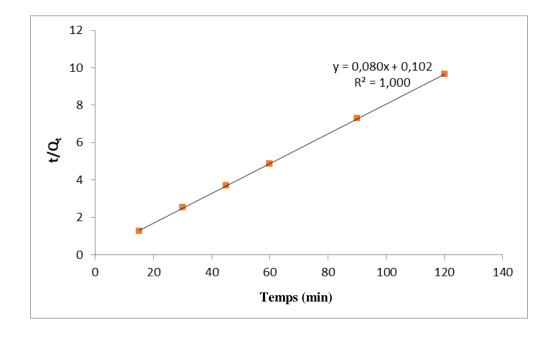


Figure II. 15 : Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (C=100mg/l)

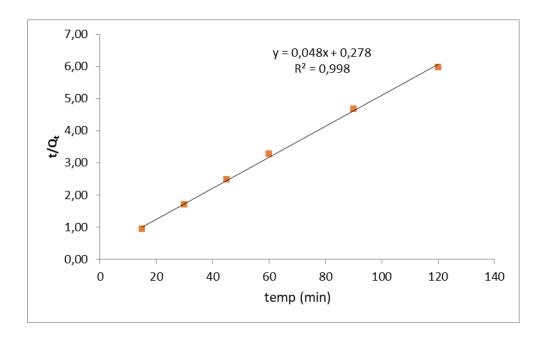


Figure II. 16 : Le modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre (C=200mg/l)

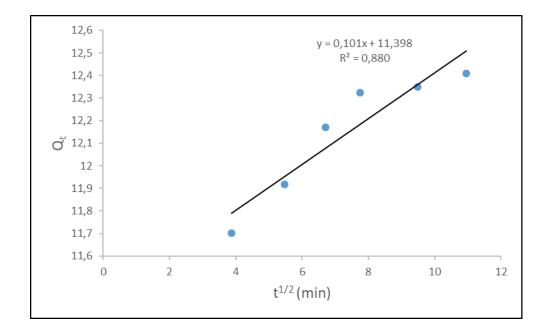


Figure II. 17: Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (C=100mg/l)

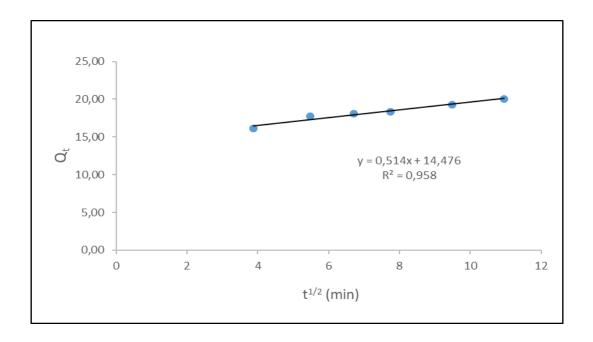


Figure II. 18 : Le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire (C=200mg/l)

Tableau II. 10: Constantes cinétiques d'adsorption d'orange G pour les modèles.

	100	200
	12,41	20,06
Q _e (calculé)	1,17	38,99
K ₁ (min ⁻¹)	0,0369	0,0197
\mathbb{R}^2	0,929	0,961
Q _e (calculé)	12,5	20,83
$K_2(g/mg.mL)$	0,062	0,0082
\mathbb{R}^2	1	0,998
C (mg/g)	11,39	14,476
K ₃ (mg/g)	0,101	0,514
\mathbb{R}^2	0,88	0,958
	$K_{1} (min^{-1})$ R^{2} $Q_{e} (calcul\acute{e})$ $K_{2} (g/mg.mL)$ R^{2} $C (mg/g)$ $K_{3} (mg/g)$	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

- D'après ces résultats, on remarque que l'application du modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de OG donne un coefficient de détermination (R²) bas et que les quantités fixées par gramme de l'adsorbant calculées ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement. Donc l'adsorption de OG par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo-premier ordre par contre le coefficient de détermination (R²) du pseudo-second ordre est égale à 1, et la quantité adsorbée calculée est presque égale à celle trouvée expérimentalement [39]. On peut conclure que l'adsorption suit bien le modèle du pseudo-second ordre pour le polluant.
- D'après les résultats présentés sur les figures II.17, II.18 nous avons observé une droite ne passe pas par l'origine. Cela montre que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle et que la diffusion externe est aussi impliquée.

II.4.6. Etude thermodynamique

Dans le but d'examiner l'effet de la température sur l'adsorption de colorant, nous avons mélangé un volume de 25mL de solution d'OG de concentration 150 mg/L et de pH =2 avec une dose de 8 g/L de CA. L'adsorption s'est déroulée à des températures variées ; 25°C, 30°C et 40°C dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de régler la température. Pendant un temps d'équilibre qui vaut 2h, Ensuite les échantillons ont été soumis à une centrifugation et à une analyse par spectrophotométrie U.V. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableau II.11 et la figure II.19

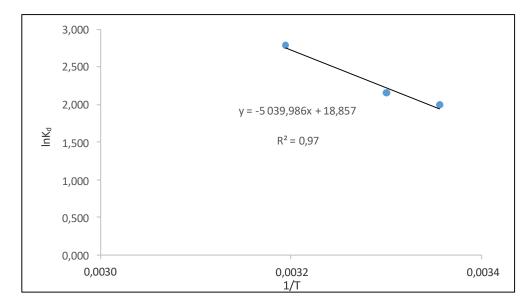


Figure II. 19: Evolution de Ln (K_d) en fonction de 1/T pour l'adsorption d'orange G

*

D'après ces résultats on peut dire que le tracé de Lnk_d en fonction de 1/T montre une bonne linéarité avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. L'équation de cette droite permet de calculer les valeurs de ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée et de la pente respectivement.

Tableau II. 11: Paramètres thermodynamiques d'adsorption

-∆G (J/mol)			ΔS (J/mol)	ΔH (kJ/mol)
298K	303K	313K		
4,938	5,415	7,235	156,777	41,902

D'après le tableau II.11, les valeurs de ΔG est négatives ce qui indique que l'adsorption spontanée et thermodynamiquement favorable. La valeur de l'enthalpie ΔH indique que l'adsorption est endothermique. La valeur positive de l'entropie qui prédit que la fixation des molécules sur la surface de l'adsorbant se fait d'une façon aléatoire.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'élimination des colorants par le charbon actif est une méthode largement reconnue et efficace pour le traitement des eaux usées industrielles et domestiques. Les propriétés adsorbantes du charbon actif, résultant de sa grande surface spécifique et de sa porosité, lui permettent de capter et de retenir diverses substances colorantes.

Les différents paramètres de caractérisation des charbons actif tels que l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène et la surface accessible au bleu de méthylène présentent des valeurs de 347,485 mg/g, 28,19 mg/g et 97,40 m²/g respectivement, Les résultats confirment que notre charbon actif présente une microporosité et une mésoporosite modérées.

L'adsorption du charbon actif a été évaluée en se basant sur les paramètres opératoires le temps, la dose d'adsorbant et le pH. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 2 heures d'agitation. Le taux d'élimination augmente avec l'augmentation de la masse du charbon actif, l'adsorption était maximale pour une dose du charbon actif de 8 g/L, L'étude de l'effet du pH a permis de montrer que l'adsorption est maximale pour une valeur du pH égale à 2.

Les modèles isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich ont été utilisés pour la description de l'équilibre d'adsorption de l'Orange G sur notre charbon actif. L'isotherme d'adsorption a été mieux décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de détermination de 0,99 et une capacité d'adsorption de l'Orange G de 29,41mg/g.

Le mécanisme d'adsorption a été étudié en appliquant les trois modèles cinétiques, il a été trouvé que le modèle de pseudo-deuxième ordre est le mieux adapté pour décrire la cinétique d'adsorption.

Le processus d'adsorption est spontané, en raison de la valeur négative de l'enthalpie libre $(\Delta G < 0)$. Le calcul des grandeurs thermodynamiques, a confirmé que cette réaction est un phénomène endothermique $(\Delta H > 0)$.

En conclusion, cet adsorbant étudié est un adsorbant modéré pour éliminer l'orange G en solution aqueuse.

Références

- [1] DAOUD M, BENTURKI o. activation d'un charbon à base de noyaux de jujubes et application à l'environnement. adsorption d'un colorant de textile. revue des energies renouvelables sienr ghardaïa. 2014; 14:155-62.
- [2] DBIK A, EL MESSAOUDI N, LACHERIA a. valorisation du bois des noyaux des dattes d'une variété de palmier de la région de tinghir (maroc) : appmication à l'élimination de bleu de méthylène (valorisation of wood dates stones of a variety of palm tree of tinghir region (morocco) : application to eliminate methylene blue).
- [3] CREANGA M. procédé ad-ox d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) : inpt ; 2007
- [4] HANEN GUEDIDI BEN SLAMA « préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques » thèse pour obtenir le grade de docteur de l'université de grenoble en chimie (2015).
- [5] SAMIA SAAIDIA, dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électrooxydation et leur couplage, diplome de doctorat, université badji mokhtar- annaba, 2018.
- [6] GUECHI EL-KHAMSSA, enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût diplôme de doctorat, université badji mokhtar- annaba, 2013.
- [7] JULIEN REUNGOAT; etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. application au traitement d'effluents aqueux industriels ; thèse de doctorat ; 2007
- [8] YAHIAOUI N (2012). etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. mémoire de magister en chimie, option chimie de l'environnement, université de tizi ouzou, pp : 33-45.
- [9] KAIDARI AMINA, etude de l'effet de substitution du métal divalent sur les propriétés des hydroxydes doubles lamellaires diplôme de magister, université mohamed boudiaf oran, 2016-2017.
- [10] LECLOIREC. C, LECLOIREC. P, ELMAGHARI. M, MORVAN. J, MARTIN G, journal. envi. anal. chem. v.14, (1983), 127.
- [11] FAYOUD N, ALAMI YOUNSSI S, TAHIRI S ALBIZANE a (2015). etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. j. mater. environ. sci. 6 (11): 3295-3306.
- [12] NAIT MERZOUG N (2014). application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. mémoire de magister en chimie physique et analytique, option traitement des eaux et environnement, université de souk ahras, pp : 50.
- [13] BAHIA MEROUFEL, adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes, docteur de l'université de lorraine, université de lorraine, 2015.
- [14] MOKHBI YASMINA, étude de la photocatalyse hétérogène couplée à un procédé de dépollution pour le traitement des eaux huileuses, thèse de doctorat, université kasdi merbah ouargla, 2019.
- [15] SEDIRA, N. etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. mémoire de magister en chimie physique et analytique, option environnement et traitement des eaux .université de souk ahras, 2013, pp : 37-39 149.

- [16] REFFAS ABDELBAKI, etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partie du marc de café, université mentouri-constantine, 2010.
- [17] C. H. GILES, D. SMITH and A. HUITSON, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 47(1974) 755-765.
- [18] G. LIMOUSIN, J. P. GAUDET, L CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHES, M. KRIMISSA, sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement journal of applied geochemistry, pp. 249–275, 2006.
- [19] NAZIHA LADJAL, elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques, diplome de magistère en chimie, université de m'sila, 2013.
- [20] KHALED CHEIKH BEBAGHE, adsorption de cu(ii) par le sable de martil : études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation, doctorat en sciences et techniques, université abdelmalek essaaid, faculté sciences et techniques- tanger, 2016.
- [21] ADRAR,I. utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions fe2+ en solution aqueuse. mémoire de magister : chimie de l'environnement. université de tizi-ouzou, 2016, 102p.
- [22] W. ABOUSAOUD, étude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'ozonation d'eaux usées pétrochimiques, doctorat génie des procédés et de l'environnement, institut national polytechnique toulouse, 2014.
- [23] BOUNIF RIMA, conception d'une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l'étude dynamique de l'adsorption de bleu de méthylène, diplôme de master université akli mohand oulhadj bouira, 2016/2017, p.12.
- [24] 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).
- [25] TESSAOUI MARWA, « élimination d'un colorant basique par charbon actif prepare » thème de master 2 en génie des procédés de l'environnement. université abdel hamid ben badis mostaganem. (2022)
- [26] A. KHOUALDI et A. A. MEDJANI, « adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile », universite larbi ben m'hidi oum el bouaghi, 2016.
- [27] YAHIAOUI NOUARA étude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et charbon actif. thèse de magister en chimie de l'environnement. université mouloud mammeri tizi-ouzou.(2012).
- [28] NAZIHA LADJAL, elaboration, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs propriétés en adsorption de composés organiques, diplome de madistere en chimie, université de m'sila, 2013.
- [29] Cours de tamar kohm, water et waste water treatment, adsorption, solide. 16-23
- [30] ATKINS P.W., (1978), adsorption at surfaces, in physical chemistry edited by oxford university press, oxford.
- [31] COOKSON J.T., adsorption mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in carbon adsorption, vol 7, ann arbor science publishers-usa, 1978, p. 241-279.
- [32] BESSA-BADREDDINE A., étude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers, thèse de doctorat, univ. cergy-pontoise, 2004, p. 130

- [33] A. MEKARIA, l'utilisation du charbon actif prépare à partir du marc de café dans et l'épuration des eaux. thèse de magister. ecole nationale polytechnique, 2000
- [34] AkSAS HAMOUCHE, université de boumerdés m'hamed bougara, « article étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels» (2013)
- [35] Ecologix environmental systems llc 120 ansley way roswell ga, 30075. glossary of termes commonly used with activated carbon.[36] goyal, m., singh, s. and bansal, r.c. carbon sci. 5, 170. (2004).
- [37] k. GIRI, A MUKHERJEE, G. TALUKDEE, A. SHRAMA in vivo cytogenetic studies on mice exposed to orange g, a food colourant, toxicol., lett. 44, 253–261, (1988).
- [38] CAWKI DJELLOUL, experimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textules diplome de docteur en chimie industrielle, université mohamed khider de biskra 2014.
- [39] kAVEH ARZANI, BEHDAD GHADERI ASHTIANI, AMIRHOSSEN 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