



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem  
كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي  
Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



## MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER EN CHIMIE

Filière : CHIMIE

Spécialité : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

### *Thème*

**ACTIVATION D'UN PRÉCURSEUR NATUREL EN VUE  
DE L'ÉLIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES  
DANS LES SOLUTIONS SIMPLES ET BINAIRES.**

Présenté par :

Mr. KOHEIL ABDELHAK

*Soutenu le 30/05 / 2016 devant le jury composé de :*

Président : H.BELHAKEM Professeur Université de Mostaganem  
Examineur : S. BOURAHLA Maitre. Assistant. A Université de Mostaganem  
Encadreur : H. BELAYACHI Maitre. Conférence. B Université de Mostaganem

**Année Universitaire : 2015 / 2016**

Les colorants textiles sont classés parmi les composés organiques réfractaires et non biodégradables. Ils représentent un danger potentiel pour l'homme et l'environnement.

Le Méthyle Orange (AO7) et le violet de cristal (CV) sont des colorants de synthèse largement utilisés dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Pour remédier à ce problème, des procédés chimiques sont utilisés mais restent insuffisants. Cependant, l'utilisation de matériaux adsorbants naturels à base de charbon actif, fait l'objet de travail de beaucoup de chercheurs. Dans ce travail, nous avons étudié un procédé distinct pour l'élimination d'un colorant synthétique appelé Orange II et violet de cristal dans la solution simple et binaire.

La présente étude traite l'analyse simultanée et l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal dans la solution simple et binaire sur charbon actif. La méthode de la première dérivée a été employée pour l'analyse simultanée de ces deux colorants dans le mélange binaire.

Les expériences d'adsorption ont été effectuées dans le système batch. Les modèles des isothermes de Langmuir, Freundlich ont été appliqués aux données expérimentales. Il a été observé que les capacités d'adsorption du Méthyle Orange et violet du cristal dans les solutions simples sont supérieures au mélange binaire.

Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ce polluant disparaît totalement de la solution.

# Sommaire :

Introduction.....	(1)
-------------------	-----

## **CHAPITRE I : Les colorants**

I.1.Introduction .....	(3)
I.2.Généralités sur les colorants .....	(3)
I.2.1Définition .....	(3)
I.2.2. Nature des colorants .....	(3)
a) Colorants naturels .....	(4)
b) Colorants synthétiques .....	(4)
I.2.3. Classification des colorants .....	(4)
I.2.3.1. Classification chimique .....	(5)
a) Colorants anthraquinoniques .....	(5)
b) Colorants azoïques .....	(5)
c) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane .....	(5)
d) Colorants indigoïdes .....	(6)
e) Colorants nitrés et nitrosés .....	(6)
I.2.3.2. Classification tinctoriale .....	(6)
I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau .....	(6)
a) Colorants acides ou anioniques .....	(6)
b) Colorants basiques ou cationiques .....	(7)
c) Colorants à complexe métallique .....	(7)
d) Colorants réactifs .....	(7)
I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....	(7)
I.2.4. Utilisation des colorants .....	(7)
I.3 traitement des eaux contaminées .....	(8)

## **CHAPITRE II: Les adsorbants**

II.1. Généralité sur les adsorbants .....	(9)
II.1.a. Définition .....	(9)
II.1.2. Le réseau poreux.....	(9)

II.2. Charbon actif .....	(10)
II.2.1. Origine et préparation .....	(11)
II.2.1.1. La carbonisation .....	(11)
II.2.1.2. L'activation .....	(12)
II.2.2. Classification .....	(12)
II.2.2.1. Charbon actif en poudre (CAP) .....	(12)
II.2.2.2. Utilisation du charbon actif en poudre .....	(13)
II.2.2.3. Avantages du charbon actif en poudre .....	(13)
II.2.2.4. Inconvénients du charbon actif en poudre .....	(13)
II.2.2.1 Charbon actif en grains (CAG).....	(13)
II.2.2.2 Utilisation du charbon actif granulé .....	(14)
II.2.2.3 Avantages du charbon actif granulé .....	(14)
II.2.2.4 Inconvénients du charbon actif granulé .....	(15)

### **CHAPITRE III : Adsorption**

III.1. généralités sur les adsorption .....	(16)
III.1. Définition .....	(16)
III.2. Principe .....	(16)
III.3. Adsorption sur charbon actif .....	(16)
III.4. Différents types d'adsorption .....	(17)
III.4.1. Adsorption physique .....	(17)
III.4.2. Adsorption chimique .....	(17)
III.5. Classification des isothermes d'adsorption .....	(18)
III.6. Facteurs influençant l'adsorption .....	(19)
III.6.1. Concentration .....	(19)
III.6.2. Vitesse d'adsorption .....	(19)
III.6.3. Nature de l'adsorbant .....	(19)
III.6.4. La nature de l'adsorbat .....	(20)
III.7. Expressions mathématiques de quelques isothermes .....	
III.7. Modèles d'isothermes d'adsorption .....	(20)
III.6.1. Modèle de Langmuir .....	(20)
III.7.2. Modèle de Freundlich .....	(21)
III.8 La Cinétique d'adsorption.....	(20)

III.8.1	Modèle cinétique du pseudo premier ordre .....	(21)
III.8.2	Modèle cinétique du pseudo second ordre .....	(22)
III.8.3	Diffusion intraparticule .....	(23)

## **CHAPITRE IV : Partie expérimentale**

IV. 1	preparation du support adsorbant .....	(24)
IV.2	caractérisation physico-chimique.....	(26)
IV.2.1	Etudes des états de surface par IRTF .....	(26)
IV.2.2.	Indice d'iode .....	(27)
IV.2.2.1.	Définition .....	(27)
IV.2.2.2.	Méthode iodométrique .....	(27)
IV.2.2.3.	Préparation des solutions .....	(27)
IV.2.2.4.	Détermination de l'indice d'iode .....	(28)
IV.2.3.	Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène .....	(29)
IV.2.4.	pH de Point de Charge Zéro (pH <sub>pcz</sub> ) .....	(29)
IV.2.4.1.	Protocole expérimental .....	(29)
IV.3.	Choix des Molécules étudiées.....	(30)
IV.3.1.	Méthyle Orange II (AO7) .....	(31)
IV.3.2.	violet de cristal (CV) .....	(32)
IV.4.	Dosage par spectrophotométrie.....	(33)
IV.4.1.	Loi d'absorption.....	(34)
IV.4.1.1.	Loi de Beer-Lambert.....	(34)
IV.4.2.	Etablissement des courbes d'étalonnage.....	(35)
IV.4.2.1.	Courbe d'étalonnage de Méthyle Orange et Violet de Cristal. ....	(35)
IV.5.	L'étude de l'adsorption du AO7 et CV dans la solution simple .....	(36)
IV.5.1.	Détermination du temps d'équilibre d'adsorption .....	(36)

IV.5. 2 Effet de la dose de l'adsorbant .....	(38)
IV.5,3 Influence du pH sur l'adsorption du AO7 et CV .....	(39)
IV.6.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption duAO7 et CV.....	(41)
IV.7 Isotherme d'adsorption du AO7 et CV .....	(43)
IV.8.Cinétique d'adsorption du AO7 et CV.....	(47)
IV.9.Etude de l'adsorption du AO7 et CV dans le mélange binaire .....	(50)
IV.9.1 .Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire .....	(50)
IV.10 Courbe d'étalonnage du violet de cristal à 600 nm.....	(54)
IV.11.Courbe d'étalonnage du méthyle Orange à 445 nm.....	(55)
IV.12.Effet de $C_0$ des colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire .....	(58)
Conclusion.....	(62)
references bibliographiques .....	(64)
annex .....	(67)



CHAPITRE I :

*Figures I.1:* Squelette anthraquinonique

*Figures I.2:* Squelette azoïque.

*Figures I.3:* Squelette indigoïd

*Figures I.4:* Squelette nitrosés

CHAPITRE II :

*Figures II.1:* Structure du charbon actif.

*Figures II.2:* Charbon actif en poudre .

*Figures II.3:* Charbon actif en grains .

CHAPITRE III :

*Figures III.1:* classification des isothermes d'adsorption .

*Figure III.2 :* Les étapes de la cinétique d'adsorption.

CHAPITRE IV :

*Figure IV.1 :* Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin

*Figures IV.2:* Spectre IRTF du charbon actif à base de Marc de raisin.

*Figure IV.3.* Représentation du pH<sub>pzc</sub> du charbon actif à base de Marc de raisin.

*Figures IV.4:* Squelette de l'Acide Orange 7.

*Figures IV.5:* Squelette de violet de cristal.

*Figures IV.6:* Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

*Figures IV.7:* Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange (A) et violet de cristal (B)

*Figures IV.8:* Taux d'élimination du AO7 et cv en fonction du temps.

*Figures IV.9:* Taux d'élimination de l'AO7 et CV en fonction de la dose.

*Figures IV.10:* Taux d'élimination du Méthyle Orange (a) et Cristal Violet (b) (500,400 mg/l) en fonction du pH.

*Figures IV.11:* Effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange et violet de cristal.

*Figures IV.12:* Isotherme d'adsorption du violet de cristal .

*Figures IV.13:* Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange.

*Figures IV.14:* Isothermes de Langmuir pour l'adsorption Méthyle Orange et violet de cristal .

*Figures IV.15:* Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Méthyle Orange et violet de cristal

**Figure IV.16 :** Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination violet de cristal et Méthyle Orange par le charbon actif.

**Figures IV.17:** Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination Méthyle Orange et violet de cristal par le charbon actif.

**Figures IV.18:** Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination Méthyle Orange et violet de cristal par le charbon actif.

**Figures III.19:** Spectres d'absorption du méthylorange et violet de cristal dans les solutions simples et binaires (C initial en colorant=10mg/L).

**Figures III.20:** Courbe d'étalonnage du violet de cristal à 600 nm

**Figures III.21:** Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 600nm.

CHAPITRE II :

**Tableau II.1:** Répartition des pores d'un adsorbant.

CHAPITRE IV :

**Tableau IV.1:** Propriétés physico-chimiques de l'Acide Orange 7.

**Tableau IV.2 :** Propriétés physico-chimiques du violet du Cristal.

**Tableau IV.3:** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange ( $\lambda_{\max} = 485 \text{ nm}$ ) et Réactif Noir( $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$ )

**Tableau IV.4 :** Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal par le charbon actif

**Tableau IV.5:** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal par le charbon actif.

**Tableau IV.6 :** Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du Méthyle Orange (500 mg/L) et violet de cristal (500 mg/L)

**Tableau IV.7:** Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du AO7 et CV

**Tableau IV.8 :** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Méthyle Orange et violet du Cristal

**Tableau IV.9:** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du AO7 et CV

**Tableau IV.10:** résultats de cinétique de d'asorption Du AO7 et CV par le charbon actif

**Tableau IV.11 :** Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Méthylorange et Réactif Noir dans les solutions simples et binaires

**Tableau IV.12:** Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du violet de cristal  $\lambda_{\max} = 600\text{nm}$

**Tableau IV.13 :** Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Méthyle Orange  $\lambda_{\max} = 445\text{nm}$

**Tableau IV.14:** Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Méthyle Orange et violet de cristal dans le mélange binaire

**Tableau IV.15 :** Résultats de l'adsorption du Méthyle Orange en absence et en présence du violet de cristal (charbon actif)

**Tableau IV.16:** Résultats de l'adsorption du violet de cristal en absence et en présence du Méthyle Orange violet de cristal (charbon actif)

- [1] Rana, T., Gupta, S., Kumar, D., Sharma, S., Rana, M., Rathore, VS., Pereira, Ben M.J., (2004), Toxic effects of pulp and paper-mill effluents on male reproductive organs and some systemic parameters in rats, *Environ, Toxicol, Pharmacol*, 18 (1), 1-7.
- [2] Ali, M., Sreekrishnan, T.R, (2001), Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents, *Adv, Environ, Res*, 5 (2), 175-196.
- [3] TERMOUL, M. « Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de marc de raisin pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques ». Thèse de doctorat, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [4] - T. sauer G., Gesconeto HJ.J and Moreira, R. F. P.M. , 149 (2002) 147-154.
- [5] - Daneshvar N., Salari D.and khataee A.R., *J.Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111-116.
- [6] - G.S. Gupta, G. Prasad and V.N. Singh, *J. Environ Sci. Health*,123 (1988), 205.
- [7] - M. Mazet, O. Dussort, M. Roger and Dussoubes- Marmier, *Revue des sciences de l'eau*, 3 (1990) 129.
- [8] - F. Perineau, Molinier J. and Gazet A., *Wat Res.* 17, 5 (1983) 559-67.
- [9] - Y. Yang, C. Ladisch and M. R. Ladisch, *Enzym Microb. Tech.*, 10 (1988) 632.
- [10] - Lisheng Z and Dobias B., *Water treatment.*, 7(1992) 221-232.
- [11] R.Perrin, J.PScharff, « Chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.
- [12] Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*, Elsevier, Amsterdam
- and sediments by synchrotron X-ray techniques. In *Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Mineralogical Society of America, 49, 341-428. (2002).
- [13] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222
- [14] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs<sup>+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse,(2005)
- [15] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.(1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.

- [16] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sci.* 274 (2004) 371-379.
- [17] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [18] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [19] Slejko, F.L. (1985). *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York.
- [20] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng. J.* 70 (1998) 115-124.
- [21] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [22] Djourdem, A., "Elimination du phenol et du vert de malachite par la sciure de bois active". Thèse de Magister. Department de chimie. Université de Mostaganeme. (2009) .
- [23] - Terzyk, (2003).
- [24]. Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stoekly, F. dans "Active Carbon", Ed. Marcel Dekker New York, (1988).
- [25] DEGUMENT, "Momento technique de l'eau", 8ème édition, Technique et Documentation, Paris (1978)
- [26]. Bautista-Toledo, I., Rivera-Utrilla, J., Ferro-Garcia, M. A., Moreno-Castilla, C., *Carbon* 32 (1994) 93-100
- [27]. Davini, P. *Carbon* 29 (1991) 321-327
- [28]. Bradley, R. H., Rands, B., *Fuel* 72 (1993) 389-393
- [29]. Banerjee, S. K., Majumdar, S., Dutta, A. C., Roy, A. K., Banerjee, S. C., Banerjee, D. K., *Ind. Technol.*, 14 (1976) 45-49
- [30]. Rodriguez-Reinoso, F., Martin-Martinez, J. M., Molina-Sabio, M., *Carbon*, 23 (1985) 19-24
- [31]. Lopez-Gonzalez, J de D., Valenzuela-Calahorro, C., Navarette-Guijosa, A., Gomez-Serrano, V., *Carbon* 18 (1980) 413-418
- [32]. Rodriguez-Reinoso, F., Lopez-Gonzalez, J de D., Berenguer, C., *Carbon*, 22 (1984) 13-18
- [33]. Gergova, K., Petrov, N., Minkova, V., *J. Chem. Biotechnol.*, 56 (1993) 77-82 39
- [34]. Lopez-Ramon, M. V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Hidalgo-Alvarez, R. *Carbon*, 31 (1993) 815-819
- [35] Jankowska, H.; Swiatkowski, A. and Choma, J. "Active carbon" Ellis Harwood (1991)
- [36] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)
- [37] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [38]. Nadjat HADJ SALAH, « Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe ». l'Université de Grenoble 2012
- [39]. Aksas Hamouche, Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, université Hamed bougaraboumerdes, Alger, 2012-2013.

- [40] Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992)
- [41] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [42] Slejko, F.L.(1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [43] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.*18, ½, 135 – 144. (2002).
- [44] Avom J., Mbadcam J. Ketcha, Matip M.RL et Gertmain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [45] Hicham El Bakouri. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [46] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [47] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.*J.70 (1998) 115-124.
- [48] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465.
- [49] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng* (1963).
- [50] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.
- [51] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).

## *INTRODUCTION GÉNÉRALE*

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre d'un côté, l'environnement et de l'autre, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En effet, il est connu que certains colorants se fixent plus ou moins efficacement malgré l'emploi d'agents fixant. Il en résulte alors des eaux de rejet colorées qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. Les réglementations en matière de rejet d'eaux usées sont également de plus en plus sévères et obligent les industriels à traiter leurs effluents. En outre, la majorité des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement. En particulier, les problèmes de coloration ont un impact psychologique important sur la population. En effet, un effluent coloré est perçu par l'opinion publique comme polluant et dangereux, alors que cette couleur, n'est généralement pas toxique, dans la limite de la norme autorisée. Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration.

Les méthodes conventionnelles pour la purification de l'eau sont coûteuses et sont parfois inadaptées aux traitements d'effluents. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, d'autres matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, bio polymères, résidus agricoles, sous-produits industriels...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux. L'adsorption sur charbon actif a été largement étudiée comme une technique efficace pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des eaux usées.

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages, qu'il a un fort pouvoir adsorbant, dû essentiellement à sa grande surface spécifique, la remise en cause de la pré-oxydation chimique de charbon actif ainsi que le coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années quatre vingt, de nombreux laboratoires, de

différents horizons, à s'intéresser à la recherche de nombreux adsorbants à base de matériaux naturels[3].

Les eaux à traiter sont souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorbés. L'adsorption d'un seul composant est bien connue et comprise, par contre la description exacte de l'adsorption binaire et multiple est toujours sujette à débat la capacité d'adsorption d'un polluant, peut de ce fait être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante, elle représente l'affinité entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbables.

Ce manuscrit se compose de 4 chapitres principaux

Dans le premier chapitre, nous présenterons le cadre théorique sur les différents types de colorants et leur utilisation dans l'industrie.

Dans le second chapitre, nous présenterons succinctement les charbons actifs, nous verrons ces modes de fabrication et ses principales caractéristiques.

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

Le quatrième et dernier chapitre, est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés et aux résultats expérimentaux et à leur interprétation. Cette partie est divisée en trois sections : la première section est consacrée à la synthèse et caractérisation physico-chimique du charbon actif préparé à base de Marc de raisin, la deuxième section est consacrée à l'application de charbon actif à l'adsorption de substances organiques Méthyle Orange (AO7) et violet de cristal (CV), (colorants appartenant à la famille des azoïques) séparément dans leur solution simple. L'étude est axée sur l'aspect thermodynamique et cinétique de l'adsorption tout en mettant l'accent sur la théorie de Langmuir, Freundlich pour établir les isothermes d'adsorption. La deuxième section s'intéresse au traitement des solutions de colorants mélangés (solution binaire), afin de se rapprocher de la composition des rejets liquides industriels. Cette section se compose de deux parties principales : la première partie est l'analyse simultanée du Méthyle Orange (AO7) et violet de cristal (CV) dans le mélange binaire et la deuxième est l'adsorption de ces colorants dans le mélange binaire.

## CHAPITRE I : LES COLORANTS

### I.1 INTRODUCTION :

L'utilisation intensive des colorants dans la vie courante a engendré des problèmes aussi bien dans l'environnement que dans l'alimentation [4]. Il est important de mentionner qu'en 'environnement, la pollution est due aux rejets d'effluents des industries textiles, et qu'en alimentation, la toxicité est due à l'incorporation de plusieurs colorants synthétiques [5].

Pour parer à cette situation, plusieurs méthodes de décontamination ont été développées, Nous citons à titre d'exemples : l'adsorption [6,7], l'échange d'ions [8,9], floculation-coagulation [10] ...etc. Dans ce travail, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption sur le charbon actif en poudre du vert de méthyle. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement l'étude spectrale de ce colorant, le temps de contact, l'influence de paramètres tels que la température, agitation, des sels et la concentration initiale en substrat.

Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant de l'adsorption.

### I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS :

#### I.2.1. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique.

Les première matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille).A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [11].

#### I.2.2. Nature des colorants :

Les Colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Il existe deux types de colorants :

#### **a) Colorants naturels**

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des arbres, des lichens ou insectes et des mollusques. Les colorants jaunes sont les plus nombreux.

On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau .

- **les colorants à mordant**

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile.

- **les colorants de cuve**

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

#### **b) Colorants synthétiques**

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est pour cette raison que les colorants de synthèses sont communément appelés colorants de goudron de houille. A partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques, qui en générale, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogènes du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers.

### **I.2.3. Classification des colorants**

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

### I.2.3.1. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leurs structures chimiques repose sur la nature du groupe chromophore.

#### a) Colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [12].

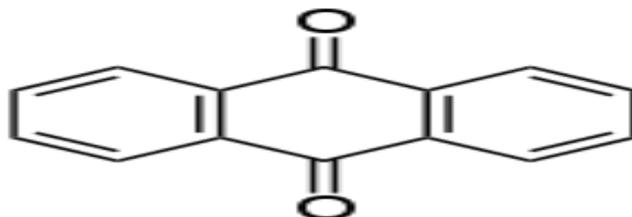


Figure I.1 : Squelette anthraquinonique.

#### b) Colorants azoïques :

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Fig I.2) qui s'avère être stable comme colorants de textile [13]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [14].

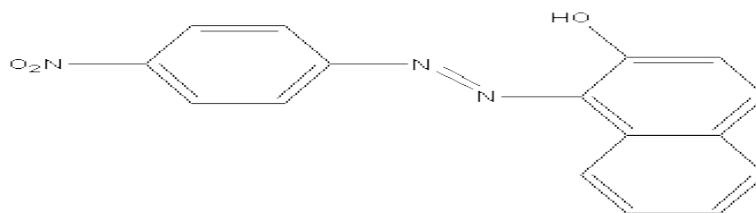


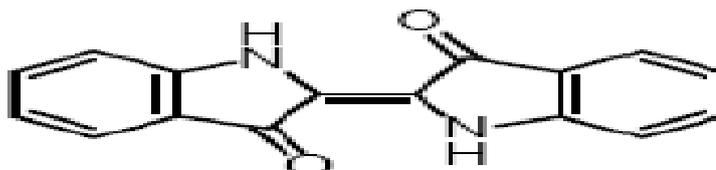
Figure I.2 : Squelette azoïque.

#### c) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane :

Ces colorants représentent une catégorie beaucoup moins importante que celle des composés azoïques et anthraquinoniques. La principale application est la coloration du papier pour laquelle le caractère du résultat obtenu n'est pas un handicap majeur [15, 16].

**d) colorants indigoïdes :**

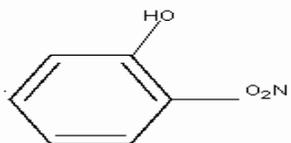
Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Fig I.3) [14].



**Figure I.3 : Squelette indigoïde.**

**e) colorants nitrés et nitrosés :**

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Fig I.4 ), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [17, 18].



**Figure I.4 : Squelette nitrosés.**

**I.2.3.2. Classification tinctoriale****I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau****a) colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (Fig I.5), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [19,17].

**b) colorants basiques ou cationiques**

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Fig I.6). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [13,17].

**c) colorants à complexe métallique**

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

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [20].

**d) colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [21,19].

**I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau**

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [15,21] .

**I.2.4. Utilisation des colorants**

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Textiles : 60%
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

### I. 3. TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES

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

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

La deuxième étape se divise en trois types : physique, chimique et biologique :

- Physique :
  - méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
  - adsorption (sur charbon actif),
  - osmose inverse, filtration,
  - incinération.
- Chimique :
  - oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
  - réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),
  - méthode compleximétrique,
  - résines échangeuse d'ions.
- Biologique :
  - traitement aérobie,
  - traitement anaérobie.

## CHAPITRE II : LES ADSORBANTS

### II.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ADSORBANTS

#### II.1.1. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m<sup>2</sup>/g et jusqu'à plus de 2000 m<sup>2</sup>/g) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Il existe de nombreuses variétés d'adsorbants. Le choix se fera en fonction de l'adsorbat et/ou du type d'opération désirée.

Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées [22].

#### II.1.2. Le réseau poreux

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, dont il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon sont inférieurs à 2 nm,
- Les mésopores dont le rayon sont compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le rayon sont supérieurs à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (tableau II.1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores.

Tableau II.1 : Répartition des pores d'un adsorbant [23].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

## II.2.CHARBON ACTIF :

Les charbons actifs comptent parmi les plus importants et les plus anciens des adsorbants fabriqués et exploités par l'Homme. Dans l'Ancienne Egypte, par exemple, ces matériaux étaient employés sous forme de charbon de bois pour la purification de l'eau et c'est à partir du 18ème siècle que les propriétés adsorbantes (adsorption d'odeurs et décoloration des liquides) des charbons actifs ont véritablement été découvertes. Au cours des siècles suivants, d'importants progrès concernant leur élaboration ont été réalisés et le procédé d'activation a été mis au point. Il n'a cessé d'être amélioré afin d'augmenter les capacités d'adsorption de ces matériaux. Les charbons actifs ont été largement utilisés pour diverses applications. Ils ont par exemple été employés lors de la première guerre mondiale pour la fabrication de masques à gaz à usage militaire.

En 1988, la production mondiale était estimée à 400 000 tonnes par an; elle ne cesse de croître chaque année [24].

Les charbons actifs commerciaux sont produits à partir de précurseurs hydrogénéocarbonés très variés et disponibles sous différentes formes: 55% de la production totale est sous forme pulvérulente (poudre), 35% sous forme granulaire et 10% sous forme de bâtonnets (ou « pellets »). D'après Bansal et al.[24]., 80% de la production totale de charbons actifs est utilisée pour des applications en adsorption liquide (décoloration et dépollution des rejets industriels, traitement de l'eau potable et industrielle) et 20% pour des applications en adsorption gazeuse (décoloration, purification de l'air, purification et séparation des gaz, applications militaires pour la protection contre les gaz chimiques).

Les charbons actifs ont la capacité d'adsorber la plupart des molécules organiques. Par exemple, les composés aromatiques et les hydrocarbures substitués sont fortement adsorbés. En

revanche, les molécules organiques légères sont faiblement adsorbées, en particulier celles qui contiennent moins de trois atomes de carbones (comme par exemple les alcools simples) [25].

Les carbones activés sont également très employés dans l'adsorption des cations [26]; des gaz [27] et des vapeurs organiques [28].

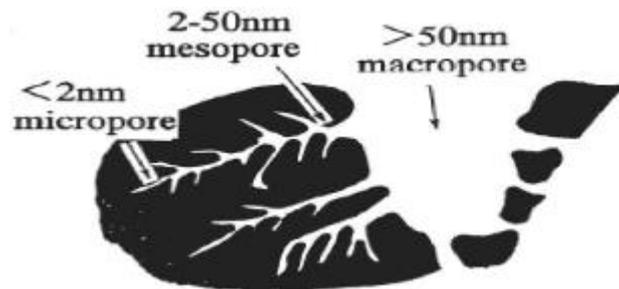


Figure II.1. Structure du charbon actif.

### II.2.1. Origine et préparation

Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine animale, végétale ou minérale. Les principales matières premières utilisées sont le bois, la houille, la tourbe, l'anthracine, les charbons gras ou bitumineux, le coke de pétrole et les déchets d'origine végétale, la noix de coco [29], les coquilles d'amandes [30], les noyaux d'olives [31].), les noyaux de pêches [32], les noyaux d'abricots [33].) et la pulpe de pomme [31] et marc de raisin.

La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes: la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisât ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en œuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [34].

#### II.2.1.1. La carbonisation

Elle consiste en une décomposition thermique de la matière première à une température allant de 600 à 900 °C, sous atmosphère de gaz inerte (l'azote par exemple) afin d'éviter sa combustion. Ce traitement s'effectuant sans agent chimique entraîne l'élimination, sous forme de gaz volatils, des hétéroatomes (N, H, O, S) contenus dans la matière première.

Les atomes de carbone restant après carbonisation sont organisés sous forme de noyaux aromatiques condensés et forment des feuillets graphitiques disposés de manière irrégulière les

uns par rapport aux autres. Ainsi, les feuillets graphitiques laissent entre eux des interstices obstrués partiellement par des dépôts de goudrons dus aux matières volatiles libérées lors du traitement thermique, qui se transforment ensuite en carbone désorganisé. Ces interstices sont à l'origine de la structure poreuse primaire des charbons actifs [35].

### II.2.1.2. L'activation

C'est une oxydation ménagée du produit carbonisé, elle est réalisée généralement à une température comprise entre 700 et 1 100 °C, en présence de gaz oxydants. L'objectif de ce procédé est d'augmenter le volume et la taille des pores formés par carbonisation ainsi que de créer de nouvelles porosités. En effet, cette étape permet d'éliminer le carbone désorganisé et de développer la structure microporeuse en exposant les feuillets graphitiques au flux de gaz oxydant. Ensuite, la combustion des parois entre les pores adjacents permet d'augmenter la taille des pores déjà existants et de conduire à la formation de pores de grandes tailles. Par conséquent, une activation contrôlée permet d'obtenir un charbon actif caractérisé par une large distribution des pores et une grande aire spécifique. Ces caractéristiques lui confèrent d'excellentes propriétés d'adsorption.

### II.2.2. Classification

Les charbons actifs sont des produits complexes, d'où la difficulté de les classer selon leurs comportements, leurs propriétés ou leurs caractéristiques surfaciques. Le seul paramètre qui peut donner une idée de la qualité des charbons actifs est leur capacité d'adsorption qui, à son tour, dépend de la nature et de la taille des pores. Les charbons actifs sont donc classés selon la taille de leurs particules; les plus représentés sont ceux en poudres, en grains et de forme sphérique.

#### I.2.2.1. Charbons actifs en poudre

Ils ont une granulométrie très fine (inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ) avec un diamètre moyen compris entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Ils présentent une grande surface spécifique et se caractérisent par une très grande vitesse d'adsorption. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption en phase liquide.



Figure II.2. *Charbon actif en poudre.*

### II.2.2.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.

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

### II. 2.2.1.2 Avantages du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.

Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

### II. 2.2.1.3 Inconvénients du charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.

Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

### II.2.2.2. Charbons actifs en grains

Ce type de charbon présente une granulométrie plus grande et une surface spécifique un peu moins importante. Ils sont préconisés de préférence pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Les charbons actifs en grains sont généralement préparés par activation physique à partir de différents matériaux comme le bitume et le lignite [36], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [37].



Figure II.3. *Charbon actif en grains.*

### II.2.2.2.1 Utilisation du charbon actif granulé

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

Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

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

### II.2.2.2.2 Avantages du charbon actif granulé

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

**II.2.2.2.3 Inconvénients du charbon actif granulé**

- ✓ Durée de vie limitée.
- ✓ Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- ✓ Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- ✓ Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité.

## CHAPITRE III : ADSORPTION

### III.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ADSORPTION

#### III.1. Définition

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [35,36].

#### III.2. Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles, les zéolites, et les charbons actifs sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat.

L'adsorption repose sur la propriété lorsque les surfaces solides sont capables de fixer certaines molécules, par des liaisons faibles de type Van der Waals. Cette propriété est liée à la structure même du solide où subsistent, en surface, des forces non équilibrées par suite des dissymétries dans la répartition des atomes : la formation d'une couche de molécules adsorbées compense en partie ce déséquilibre.

#### III.3. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les Egyptiens en 1550 avant JC, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIIIème siècle pour la décoloration des sirops de sucre. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. Dans ce domaine, les utilisations les plus courantes du charbon en tant qu'adsorbant

sont le traitement de l'eau de stations d'épuration industrielles et le traitement des gaz en général. Dans le cas particulier du traitement d'eaux résiduaires, l'adsorption sur charbon actif est mise en œuvre lorsque l'effluent n'est pas biodégradable ou lorsqu'il contient des éléments toxiques organiques susceptibles de perturber l'épuration biologique.

Cette technique est utilisée également en traitement tertiaire, le charbon fixe alors les composés organiques dissous, réfractaires au traitement biologique situé en amont. Elle permet ainsi d'éliminer une grande proportion de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle, c'est-à-dire le «talon dur » de la pollution organique.

#### **III.4. Les différents types d'adsorption**

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption :

- Adsorption physique "physisorption"
- Adsorption chimique "chimisorption".

##### **III.4.1. Adsorption physique**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [37].

##### **III.4.2. Adsorption chimique**

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la

physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [38].

### III.5. Classification des isothermes d'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La figure I-3 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposée en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

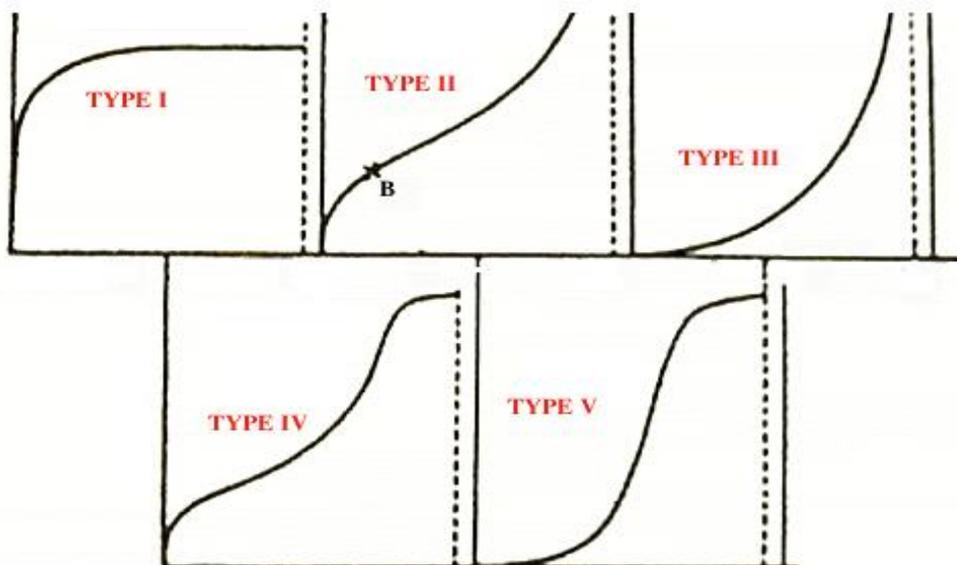


Figure III.1 : classification des isothermes d'adsorption

**TYPE I** : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant

**TYPE II** : Adsorption multicouche (ou multilayer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

**TYPE III** : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

**TYPE IV et V** : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

### **III.6. Facteurs influençant l'adsorption**

#### **III.6.1. Concentration**

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.

#### **III.6.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.

#### **III.6.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les

adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [39, 40].

#### III.6.4. La nature de l'adsorbat

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

#### III.7. Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir (2) et Freundlich (3) ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous.

##### III.7.1. Modèle de Langmuir

L'équation (1) est connue sous le nom de l'équation de Langmuir, qui la proposa en 1915 [41] et la confirma en 1916 [42]. Elle décrit les isothermes de type I. Une fois les valeurs de  $Q_e$  et  $C_e$  déterminées expérimentalement, cette équation permet l'accès aux valeurs de  $K_L$  et  $b$ , paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir. L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Èq .1})$$

Avec :

- $Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;
- $C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;
- $b$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

- $K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).

### III.7.2. Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich (éq. 2) est souvent adaptée pour modéliser des isothermes d'adsorption de toutes sortes type I, II ou III, elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque. Son expression est la suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Éq. 2})$$

- $Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{L}^{-1}.\text{mg}$ ) respectivement.
- $K_F$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de  $n$  supérieurs à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorables ; des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

### III.8 La Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support.

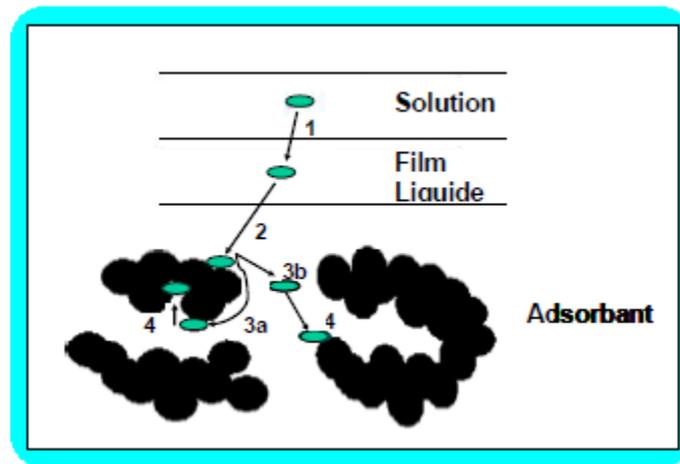
La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (II.4), fait intervenir les étapes suivantes [43]:

- **1ère étape** : transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- **2ème étape** : Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- **3ème étape** : Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.

**3a** : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.

**3b** : A l'état libre, par diffusion de pore.

- **4ème étape** : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.



**Figure III.2 :** Les étapes de la cinétique d'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbat. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique.

De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbat et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés [44].

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [45-46].

Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

### III.8.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [47] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{Éq.3}).$$

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

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Éq.4})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $heure^{-1}$ ).

$t$  : Temps de contact ( $heure$ ).

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

$Q_t$  : Quantité adsorbée ( $mg/g$ ) par unité de masse du sorbant à l'instant  $t$ .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1 / 2.303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log Q_e$ .

### III.8.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [48,49] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{Éq.5})$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{Éq.6})$$

Avec :  $k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

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

$Q_t$  : Quantité de colorant adsorbée ( $mg/g$ ) par le matériau à l'instant  $t$ .

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

Le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/Q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 Q_{e2}^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $Q_{e2}$ ).

$k_2$  et  $Q_{e2}$  sont déduits de la droite  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

### III.8.3 Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [50] :

$$Qt = k_{int}t^{1/2} + C \quad (\text{Éq.7})$$

Avec :

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

## CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

Dans l'application de l'adsorption pour la purification des eaux usagées, la solution est normalement un mélange de beaucoup de composés plutôt que simple, les interactions de ces composés peuvent mutuellement augmenter ou diminuer la capacité d'adsorption, d'où notre intérêt à étudier l'adsorption compétitive des solutions binaires.

### IV. 1 PREPARATION DU SUPPORT ADSORBANT :

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, le Marc de raisin est lavé avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110 °C pendant une nuit, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant entre 0,5 et 1 mm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont la pureté est de 40% (m/m). Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie  $< 0,071$  mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure VI.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.

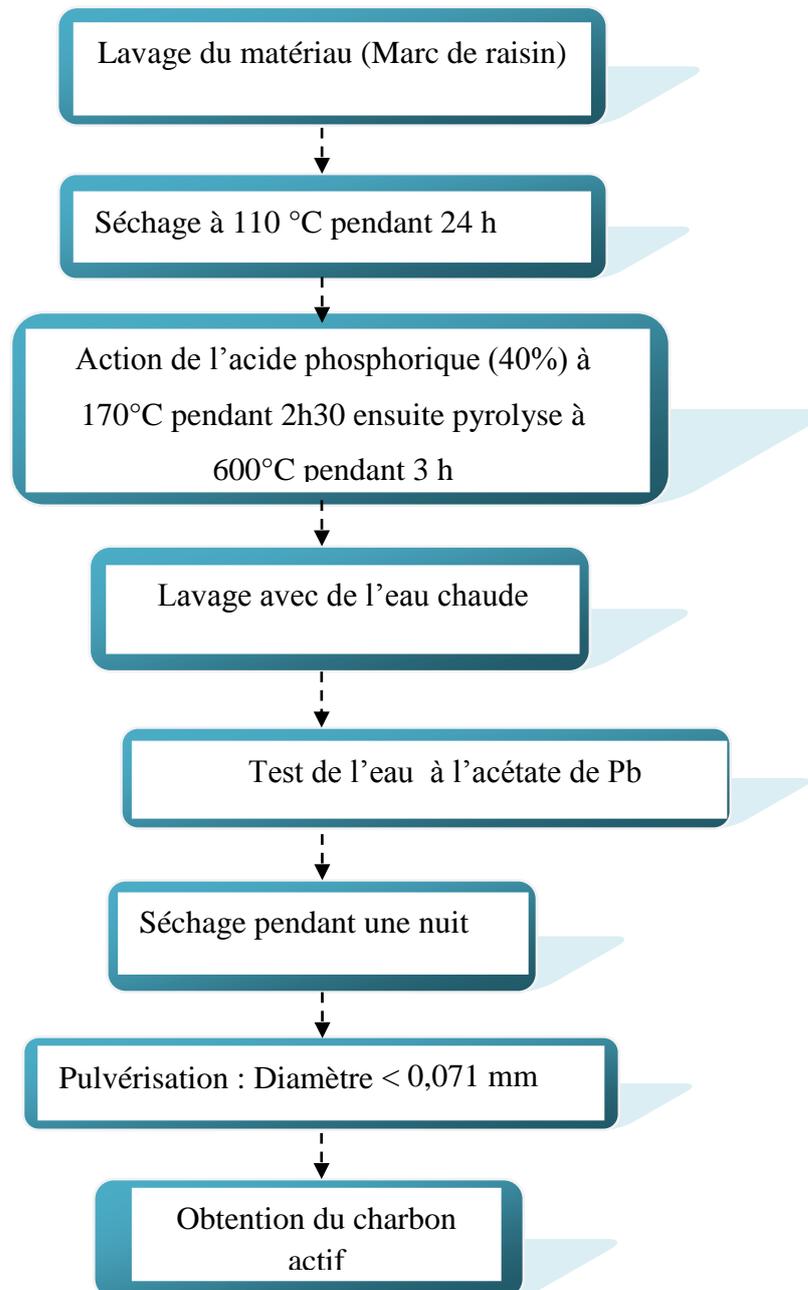
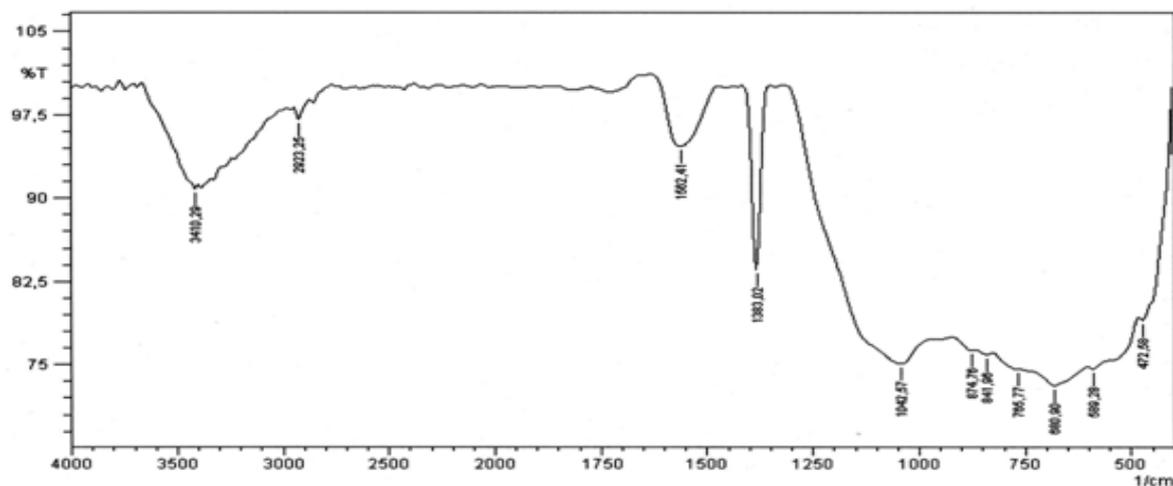


Figure IV.1 : Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

## IV.2 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHEMIQUE

### IV.2.1 Etudes des états de surface par IRTF :

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure IV.2.



*Figure IV.2 : Spectre IRTF du charbon actif à base de Marc de raisin.*

Les spectres IRTF des échantillons préparés nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes :

- la bande caractéristique à  $3410\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation des O–H indique la présence du groupement hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et l'eau chimisorbée.
- la bande présente à  $1724\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- Une autre bande située à  $1564\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.
- A  $1020\text{ cm}^{-1}$  nous observons un pic en relation avec le mouvement d'élongation de C–O caractéristique du phénol et/ou une structure époxyde, des éthers aromatique et des groupements lactones.

- Les bandes à 874.76, 841.96, 765.77 sont dus aux vibrations de déformation des C–H dans les dérivés benzeniques.

## IV.2.2. Indice d'iode

### IV.2.2.1. Définition

L'indice d'iode fournit une indication sur la micro porosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [46] .

### IV.2.2.2. Méthode iodométrique

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



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



### IV.2.2.3. Préparation des solutions

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

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , 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.

#### IV.2.2.4. Détermination de l'indice d'iode

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

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

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

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (3)$$

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

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (4)$$

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

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (5)$$

La méthode d'activation adaptée au marc de raisin a permis d'obtenir un indice d'iode de 977 mg/g. Cette valeur indique un matériau de porosité bien développée car un bon charbon actif doit avoir un indice d'iode > 900mg/g.

### IV.2.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

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

Les résultats montrent que le charbon actif issu du marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique a une mésoporosité de 209 mg/g qui est très importante, mais reste très petite si on l'on compare avec l'indice d'iode.

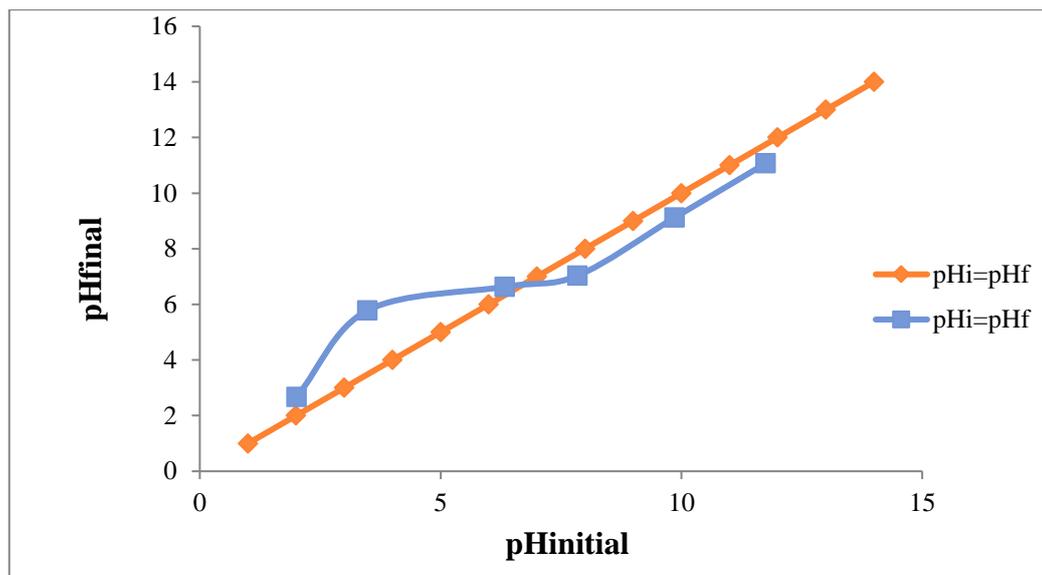
### IV.2.4. pH de Point de Charge Zéro ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  de la surface de l'adsorbant utilisé.

#### IV.2.4.1. Protocole expérimental

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

Après 48 heures d'agitation le  $\text{pH}_{\text{final}}$  est mesuré. On trace le  $\text{pH}_{\text{final}}$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{initial}}$ . Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne  $\text{pH}(\text{final}) = \text{pH}(\text{initial})$  est le  $\text{pH}_{\text{pcz}}$  du charbon.



*Figure IV.3. Représentation du pH<sub>pcz</sub> du charbon actif à base de Marc de raisin.*

Le pH<sub>pcz</sub> du charbon préparé est de 6.8. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH<sub>pcz</sub> ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH<sub>pcz</sub> ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pH<sub>pcz</sub> obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement.

### IV.3. CHOIX DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

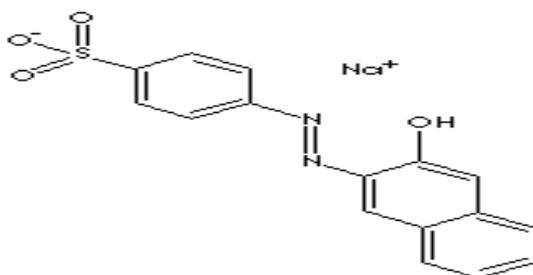
Nous avons axés notre étude sur les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes du textile. Notre choix s'est porté sur le Méthyle Orange (AO7) et le Violet de Cristal (CV). L'utilisation de ces colorants a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de traitement restent inefficaces et leur toxicité dans les eaux de rejets peut engendrer des problèmes de santé assez graves. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

### IV.3.1. Méthyle Orange II (AO7) :

Le Méthyle Orange est synthétisé et commercialisé par l'entreprise FLUKA sous une appellation codée et commercialisée : Orange II sodium salt, le Méthyle Orange II est un colorant acide, soluble dans l'eau (11% à 30°C), utilisé dans les industries du textiles, cuir, papier et teinture. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques. C'est un colorant très toxique la valeur de la DL<sub>50</sub> pour les espèces rats est supérieure à 10000mg/kg.

**Tableau VI.1 : Propriétés physico-chimiques de l'Acide Orange 7.**

Propriétés	Méthyle Orange II (AO7)
Noms chimique	Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzene sulfonate 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzenesulfonic acid, monosodium salt.
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
Masse moléculaire	350 g/mol
$\lambda_{\max}$	485(nm)
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux
Couleur	Brillant orange rougeâtre poudre
Odeur	inodore



**Figure IV.4 : Squelette de l'Acide Orange 7.**

### IV.3.2. violet de cristal (CV) :

Le violet de cristal (parfois appelé violet de gentiane) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil de diagnostic, lors de l'examen bactériologique connu sous le nom de "coloration de Gram". Si les bactéries en présence fixent bien le violet de gentiane, il s'agit de bactéries à Gram positif : une indication importante pour le diagnostic de la maladie et le traitement. Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques : il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire due à un champignon *Candida*) du nourrisson.

**Tableau VI.2 : Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.**

Propriétés	Violet de cristal (CV)
Noms chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> CIN <sub>3</sub>
Masse moléculaire	407 g/mol
$\lambda_{\max}$	595(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basique
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

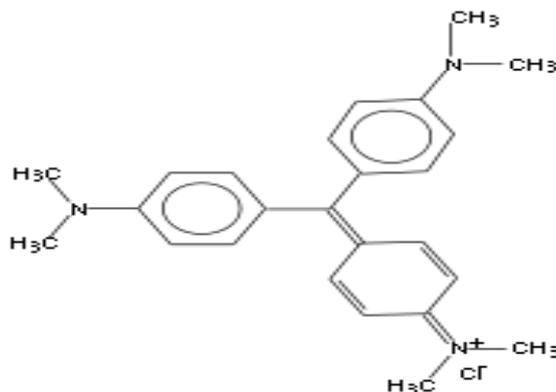


Figure VI.5 : *Squelette de violet de cristal(CV)*.

#### IV.4. DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant. De la proportion de d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants:

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, on utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre.

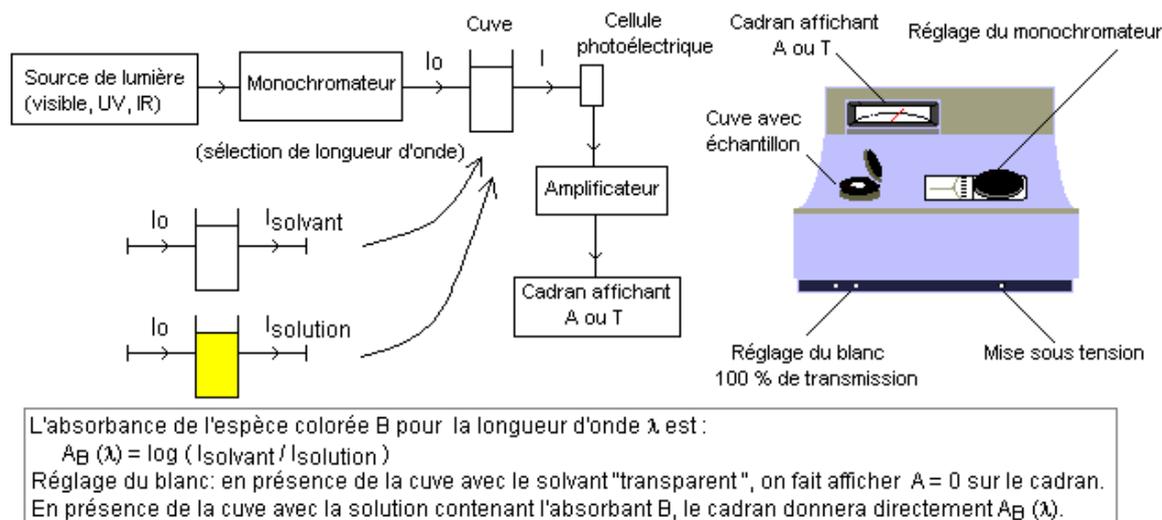


Figure IV.6 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

#### IV.4.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

##### IV.4.1.1. Loi de Beer-Lambert

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

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

$$A = \log(I_0 / I) = \log(1/T) = \epsilon L C \quad (\text{Éq.1})$$

Avec:

**T**: Facteur de transmission ou transmittance.

**A** : Absorbance ou densité optique.

**C** : Concentration massique du composé dosé.

**I, I<sub>0</sub>**: Intensité du faisceau émergent et incident

**$\epsilon$** : Coefficient d'extinction moléculaire.

**L:**Epaisseur de la cuve.

#### IV.4.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Méthyle Orange et violet de cristal par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 485 nm pour l'AO7 et 595 nm pour le CV.

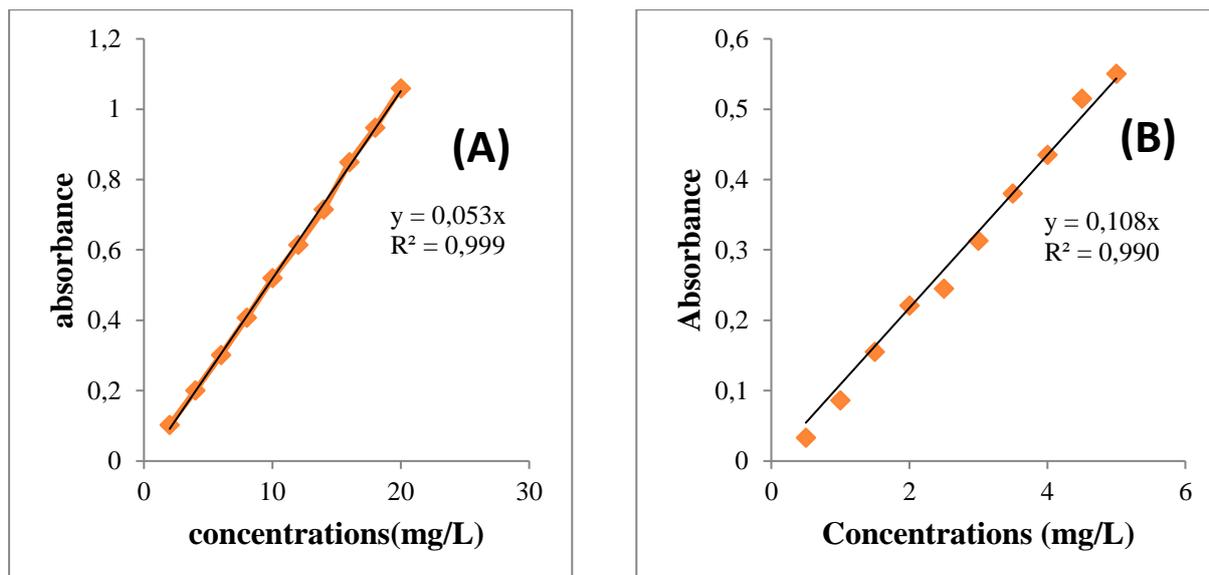
Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions filles de concentrations bien déterminées.

Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du AO7 et CV. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau IV.3 et représentés graphiquement sur la figure IV.3

##### IV.4.2.1. Courbe d'étalonnage de Méthyle Orange et Violet de Cristal.

**Tableau IV.3 : Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Méthyle Orange ( $\lambda_{max} = 485 \text{ nm}$ ) et Violet de Cristal ( $\lambda_{max} = 595 \text{ nm}$ ).**

Méthyle Orange (AO7)											
C <sub>0</sub> (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Abs	0	0.102	0.200	0.300	0.407	0.520	0.614	0.715	0.849	0.947	1.059
Violet de Cristal (VC)											
C <sub>0</sub> (mg/L)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Abs	0	0.033	0.086	0.155	0.221	0.245	0.313	0.380	0.435	0.515	0.550



**Figure IV.7 : Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange (A) et violet de cristal (B).**

On constate que les courbes sont des droites avec des coefficients de corrélations égales à 0.99 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise les équations suivantes :

$A = 0.053 C$  et  $A = 0.108 C$  pour déterminer la concentration en Méthyle Orange et violet de cristal successivement d'une solution donnée.

#### IV.5. ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU METHYLE ORANGE ET VIOLET DE CRISTAL DANS LA SOLUTION SIMPLE.

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal dans la solution simple (1 colorant) pour pouvoir comparer l'adsorption de ce dernier avec celle d'une solution binaire (2 colorants), pour cela il faut étudier l'influence de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur l'adsorption.

##### IV.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

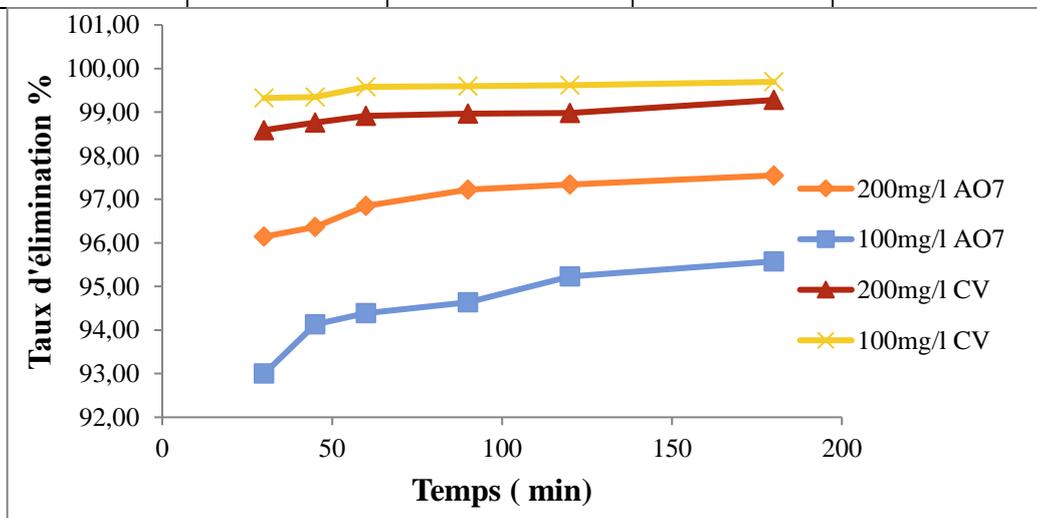
L'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du Méthyle Orange et violet de cristal depuis leur mise en contact jusqu'à 180 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Méthyle Orange et violet de cristal de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de charbon actif. Les solutions ont été analysées au bout de 15min jusqu'à 180 min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbat a été effectuée à 2600 tr/min pendant 15 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour notre adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus pour la première concentration sont regroupés dans le tableau IV.4 représentés graphiquement sur la figureIV.8, et pour la deuxième concentration représentés dans l'annexe A.

**Tableau IV.4 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal par le charbon actif.**

Temps (min)	Méthylorange (200mg/L)		Violet de cristal (200mg/L)	
	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination%	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination%
30	7.71	96.14	2.82	98,59
45	7.27	96.37	2,48	98,76
60	6.31	96.85	2,17	98,92
90	5.56	97.22	2,07	98,96
120	5.33	97.34	2,05	98,98
180	4.90	97.55	1,44	99,28



**Figure IV.8 : Taux d'élimination du AO7 et CV en fonction du temps.**

La figure IV.5 montre les résultats obtenus d'adsorption du Méthyle orange et violet de cristal par le charbon actif préparé à base de Marc de raisin. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse.

Ces résultats montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre est de **60 min** pour le Méthyle orange et **90 min** pour violet de cristal.

#### IV.5.2 Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution et de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 16 g/L pendant un temps déterminé préalablement (90min) pour Méthyle Orange et (60min) pour Violet de Cristal . Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du AO7 et CV.

**Tableau IV.5 : Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Vristal par le charbon actif.**

La dose (g/L)	Méthyle Orange (400 mg/L)		Violet de cristal (400mg/L)	
	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination%	C <sub>éq</sub> (mg/L)	Taux d'élimination%
2	7.38	98.16	174.07	56.48
4	7.60	98.10	4.86	98.78
8	15.62	96.09	2.81	99.30
12	16.91	95.77	3.19	99.20
16	13.55	96.61	3.29	99.18

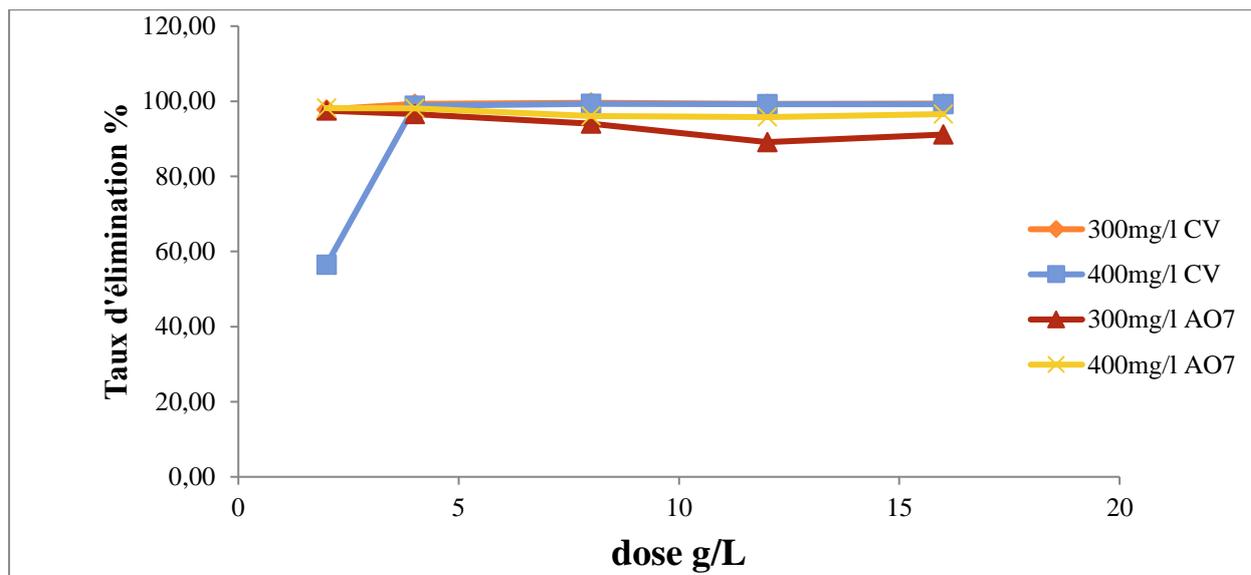


Figure IV.9 : Taux d'élimination de l'AO7 et CV en fonction de la dose.

La figure IV.9 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **4g/L** pour violet de cristal et **2g/l** pour Méthyle Orange.

#### IV.5.3 Influence du pH sur l'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal.

Le pH joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques.

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides.

Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption.

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Méthyle Orange et violet de cristal, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de

l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de charbon actif

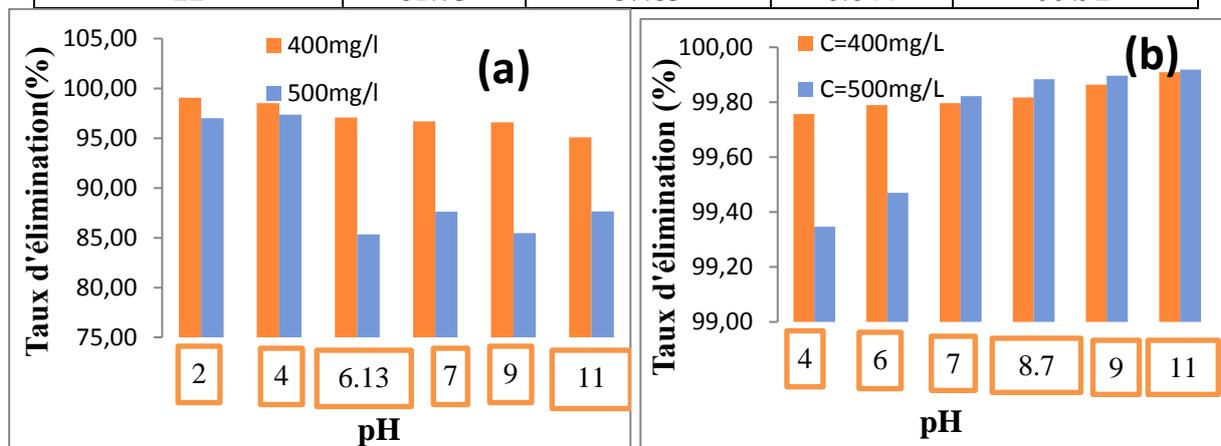
Le mélange est agité pendant un temps déterminé précédemment, puis filtré et analysé par spectrophotomètre.

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du Méthylorange et violet de cristal, une gamme de pH acide de 2, 4 et 6 et qui sont le pH de la solution du Méthylorange et violet de cristal successivement, une gamme de pH basique de 8.76, 9, 11 et finalement le pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.6 et représentés graphiquement dans la figure IV.10.

**Tableau IV.6: Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption de l'AO7 et CV ( $C_0=500\text{mg/L}$ ).**

pH	Méthyle Orange (500mg/L)		violet de cristal (500mg/L)	
	$C_{\text{eq}}$ (mg/L)	Taux d'élimination%	$C_{\text{eq}}$ (mg/L)	Taux d'élimination%
2	14.96	97.01	//	//
4	13.25	97.35	3.27	99.35
6 (CV) 6.13 (AO7)	73.27	85.35	2.65	99.47
7	61.92	87.62	0.89	99.82
9	72.69	85.46	0.056	99.90
11	61.73	87.65	0.044	99.92



**Figure IV.10.** Taux d'élimination du Méthyle Orange (a) et Cristal Violet (b) (500,400 mg/l) en fonction du pH.

On peut observer sur la figure IV.10 que les meilleurs pourcentages d'éliminations du AO7 et CV sont obtenus à des valeurs de pH acides pour le Méthyle Orange et des valeurs de pH basique pour le Violet de Cristal. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro. Pour le charbon actif préparé, le  $pH_{pcz}$  est de 6,8. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée. A un pH supérieur au  $pH_{pcz}$ , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre les ions  $OH^-$  dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

La figure VI.8 montre que le meilleur taux d'élimination du AO7 et CV est obtenu à une valeur de pH acide ( $pH = 2$ ) pour l'AO7 et à une valeur de pH basique ( $pH = 11$ ) pour le CV.

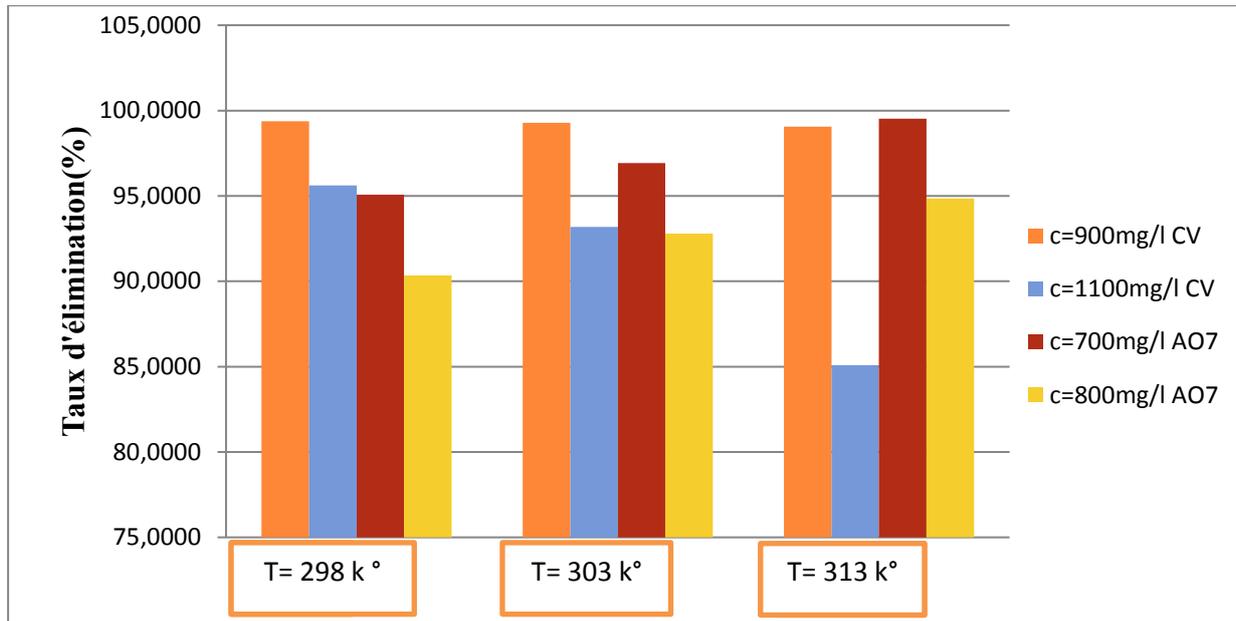
#### IV.5.4 Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal.

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant Méthyle Orange et Violet de Cristal, une masse déterminée de l'adsorbant été mise en suspension dans une solution de 25 ml de méthyle Orange et violet de cristal. Le bécher contenant le mélange est placé dans un bain thermostaté. L'agitation magnétique de la suspension assure d'une part la bonne dispersion du charbon dans la solution et l'homogénéité thermique dans la suspension. Le contact (charbon-colorant) dure pour un temps déterminé pour chaque système sous des températures de 25, 30, et 40 °C, puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau. IV.7 et représentés sur la figure IV.11

**Tableau IV.7: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du AO7 et**

T(K)	Méthyle Orange (700mg/l)		Violet de Cristal (1100mg/l)	
	$C_{eq}$ (mg/L)	Taux d'élimination%	$C_{eq}$ (mg/L)	Taux d'élimination%
298	34.42	95.08	48.14	95.62
303	21.54	96.92	75.00	93.18
313	3.33	99.52	164.07	85.08



**Figure VI.11 : Effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange et violet de**

La figure IV.9 montre que le taux d'élimination du colorant AO7 le plus élevé correspond à la température de 40°C et inversement pour le CV car on remarque que le pourcentage d'élimination le plus élevé correspond à la température de 25°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour le CV mais pas pour l'AO7.

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption. Pour confirmer ces résultats, on calculera les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution  $K_d$ .

**Tableau IV.8 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Méthyle Orange et Cristal Violet.**

Adsorbants	Concentration (mg/L)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K $^\circ$ )
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
AO7	700	-5,62105	6,944872	-12,1035	12,661	0,443
AO7	800	-3.820	-4.689	-5.780	34,228	0,128
CV	900	-9,1549	-8,9175	-8,4947	22,198	0,044
CV	1100	-4,20625	-3,09518	-0,92361	69,347	0.219

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur le charbon actif, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H$  positives, ce qui implique que c'est un processus endothermique.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues confirment que les interactions avec les colorants sont de nature physique et donc une adsorption physique ( $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ )

#### IV.6 ISOTHERME D'ADSORPTION DU METHYLE ORANGE ET VIOLET DE CRISTAL .

Le temps, la dose, et le pH, ces paramètres ont été choisis arbitrairement pour établir l'isotherme d'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal sur le charbon actif, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 400 à 1400 mg/L (AO7), 500 a 1400 mg/l (CV) ont été mélangé avec une dose optimale de charbon actif 4 g/L dans violet de cristal et 2g/L dans le Méthyle Orange , l'ensemble est agité pendant un temps déterminé préalablement.

Les résultats d'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal tabulés dans l'annexe A, et représentés graphiquement sur les figures IV.12 et IV.13

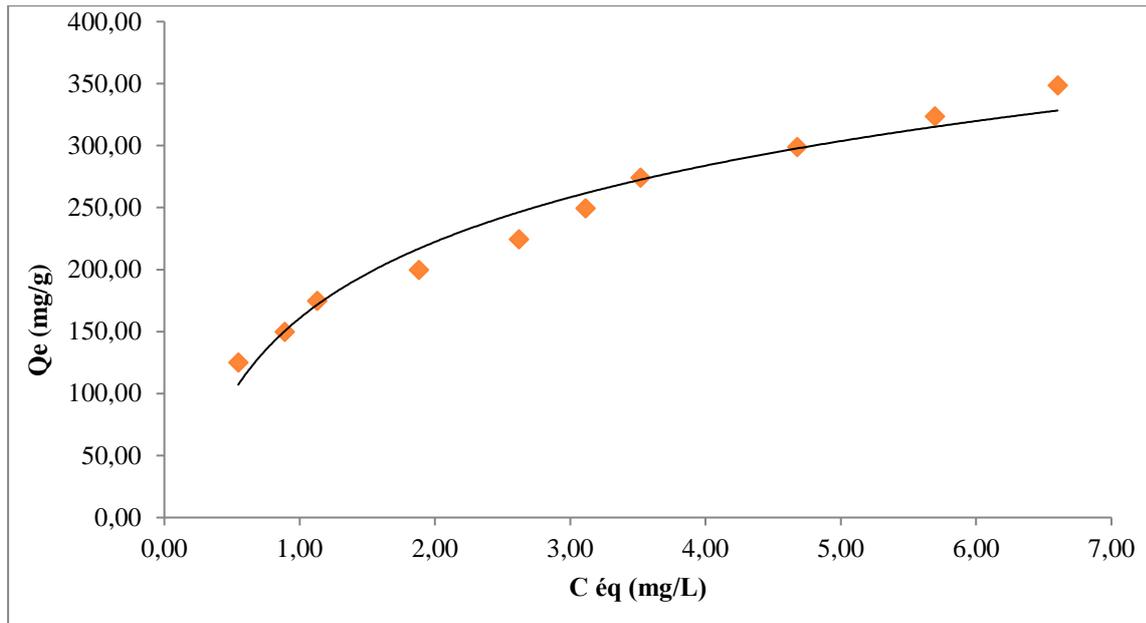


Figure VI.12 : Isotherme d'adsorption du violet de cristal.

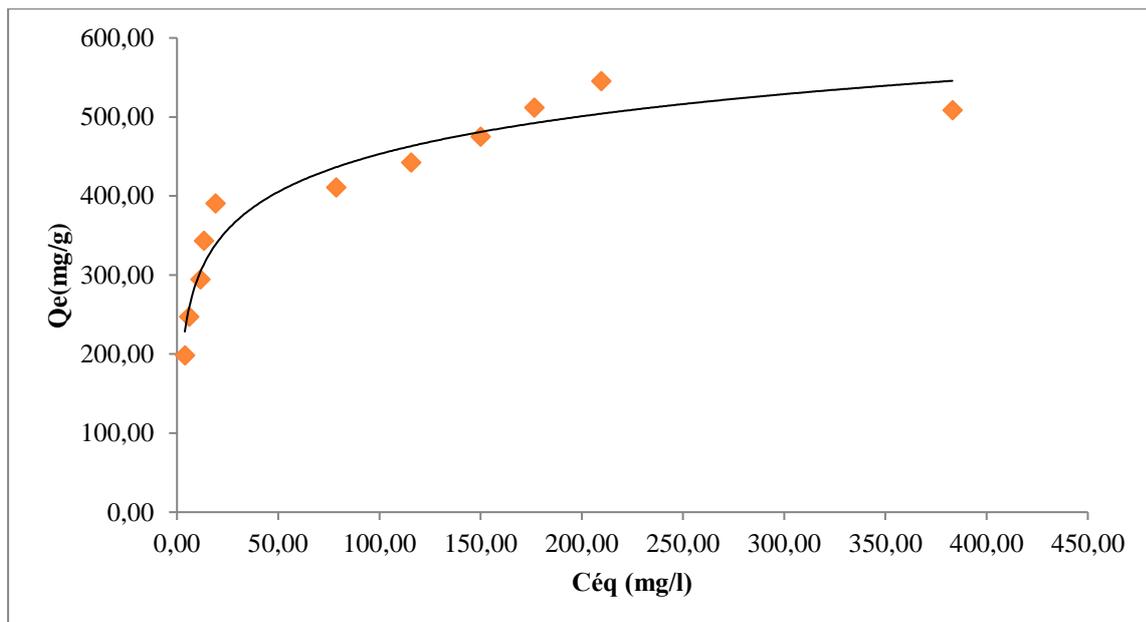


Figure VI.13 : Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange.

Les figures IV.12 et IV.13 représentent les isothermes d'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal par le charbon actif.

Il montre que :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée de l'AO7 et CV augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide, et
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption du charbon actif. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption fortement de la nature du charbon actif utilisé.

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

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures IV.14 et IV.15 respectivement. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes  $K_L$  (L/mg) et  $b$  (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich avec ces constantes  $K_F$  et  $n$ .

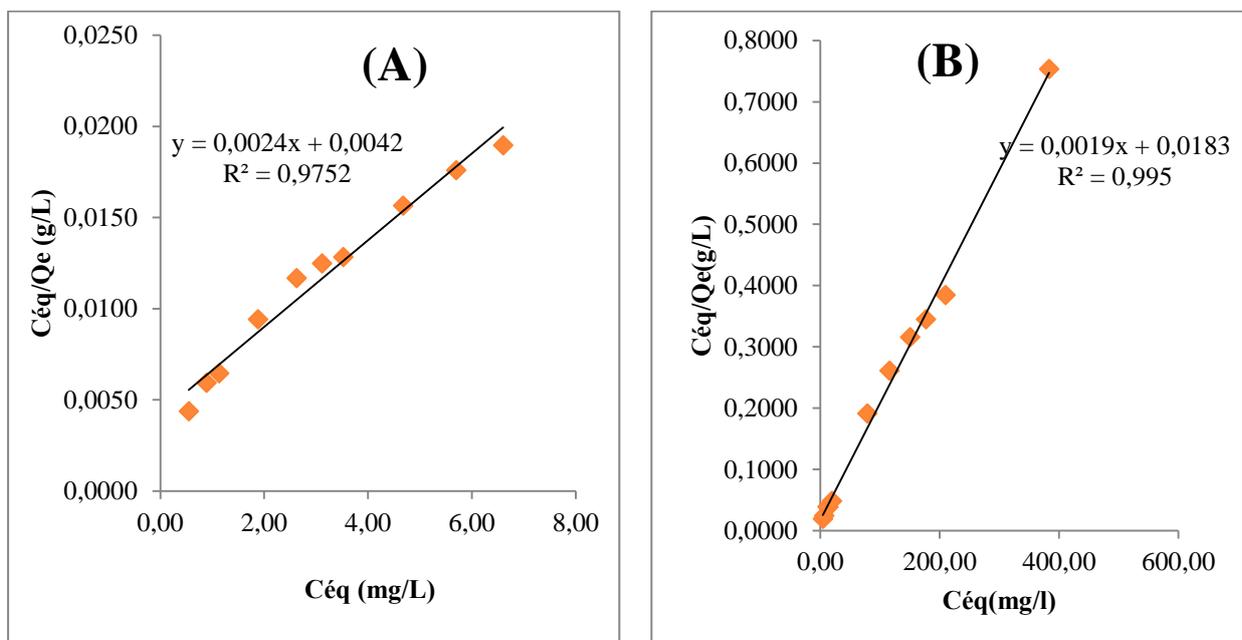


Figure VI.14 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Méthyle Orange (B) et violet de cristal (A).

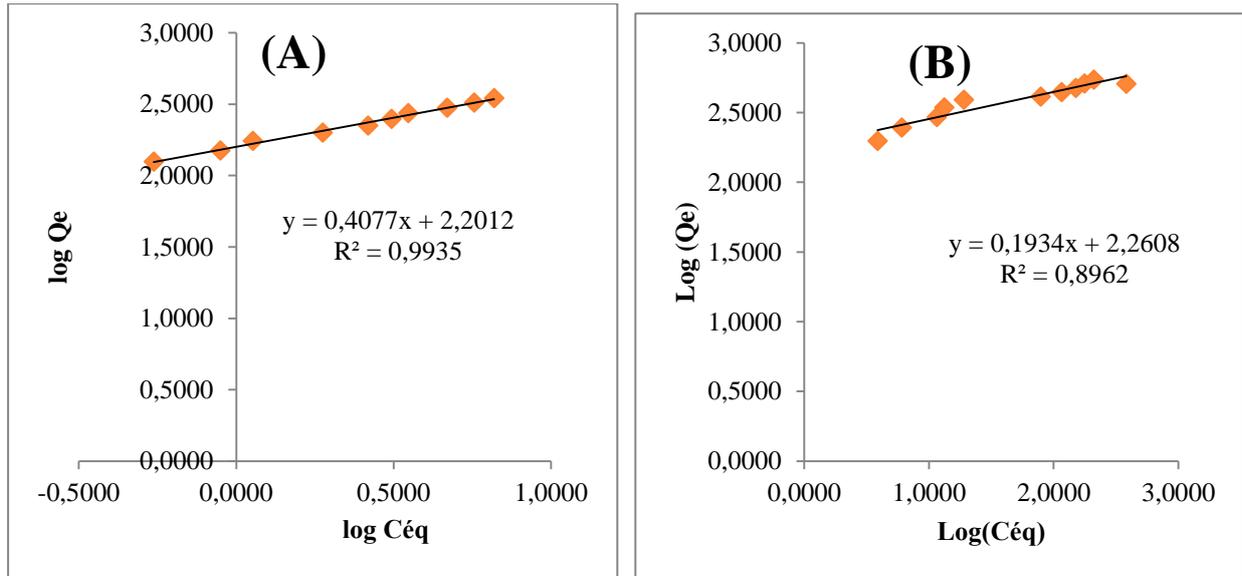


Figure VI.15 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Violet de Cristal (A) et Méthyle Orange(B).

Tableau IV.9 : Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de l'AO7 et CV.

	Méthyle Orange	Violet de cristal		Méthyle Orange	Violet de cristal
Equation de Langmuir	$y = 0,001x + 0,018$	$y = 0,002x + 0,004$	Equation de Freundlich	$y = 0,193x + 2,260$	$y = 0,407x + 2,201$
<b>b (mg/g)</b>	1000	500	<b>n</b>	5.18	2.45
<b>K (L/mg)</b>	0.055	0.501	<b>K</b>	181.97	158.85
<b>R<sup>2</sup></b>	0.995	0.975	<b>R<sup>2</sup></b>	0.896	0.993

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption des deux substances obtenues par le charbon actif local. L'activation chimique par l'acide phosphorique appliqué au Marc de Raisins augmente largement la capacité d'adsorption et a permis d'obtenir une valeur de 500 et 1000 mg/g pour le CV et AO7 respectivement.

Nous pouvons dire que la forte adsorption sur le charbon actif à base de Marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique est due probablement à la présence d'une porosité accrue, les pores étant caractérisés par le pouvoir décolorant vis-à-vis des pigments colorés.

Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour ces colorants. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption des deux colorants. La valeur de  $n$  qui est plus grande que l'unité indique que l'AO7 et CV sont favorablement adsorbés par le charbon actif étudié.

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

#### **IV.7 CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU METHYLE ORANGE ET VIOLET DE CRISTAL.**

La démarche précédente a été suivie pour la détermination de l'ordre de la réaction d'adsorption de l'AO7 et CV avec le charbon actif.

Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique de deux modèles de cinétique pour l'élimination du AO7 et CV par le charbon actif et les résultats de cinétique de tous les systèmes étudiés, sont regroupés sous forme tabulaire pour des raisons de clarté de ce travail dans l'annexe A.

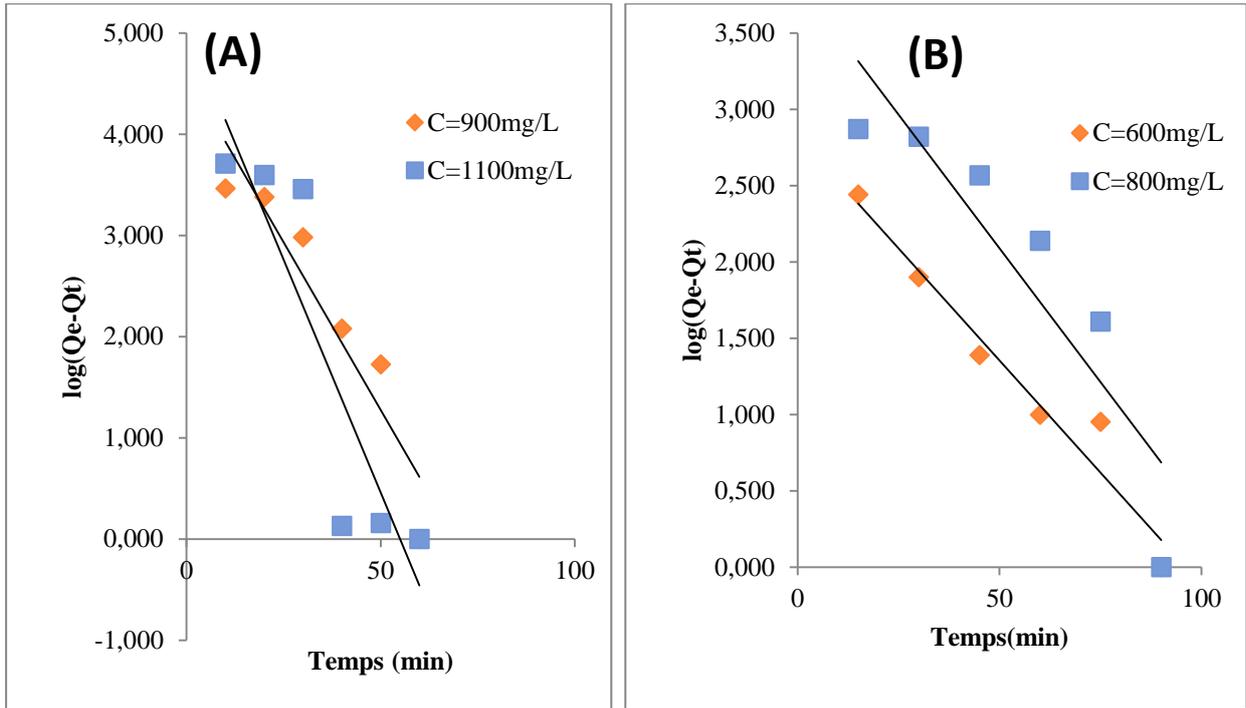


Figure IV.16 : Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination violet de cristal (A) et Méthyle Orange (B) par le charbon actif.

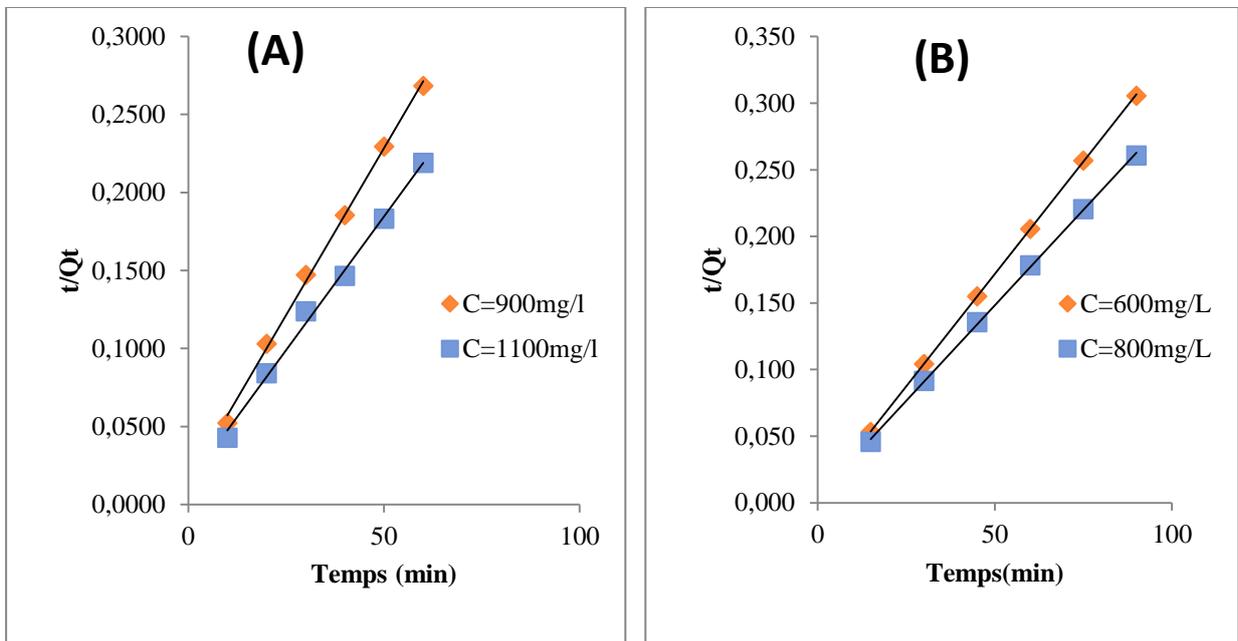


Figure VI.17 : Courbe cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination violet de cristal (A) et Méthyle Orange (B) par le charbon actif.

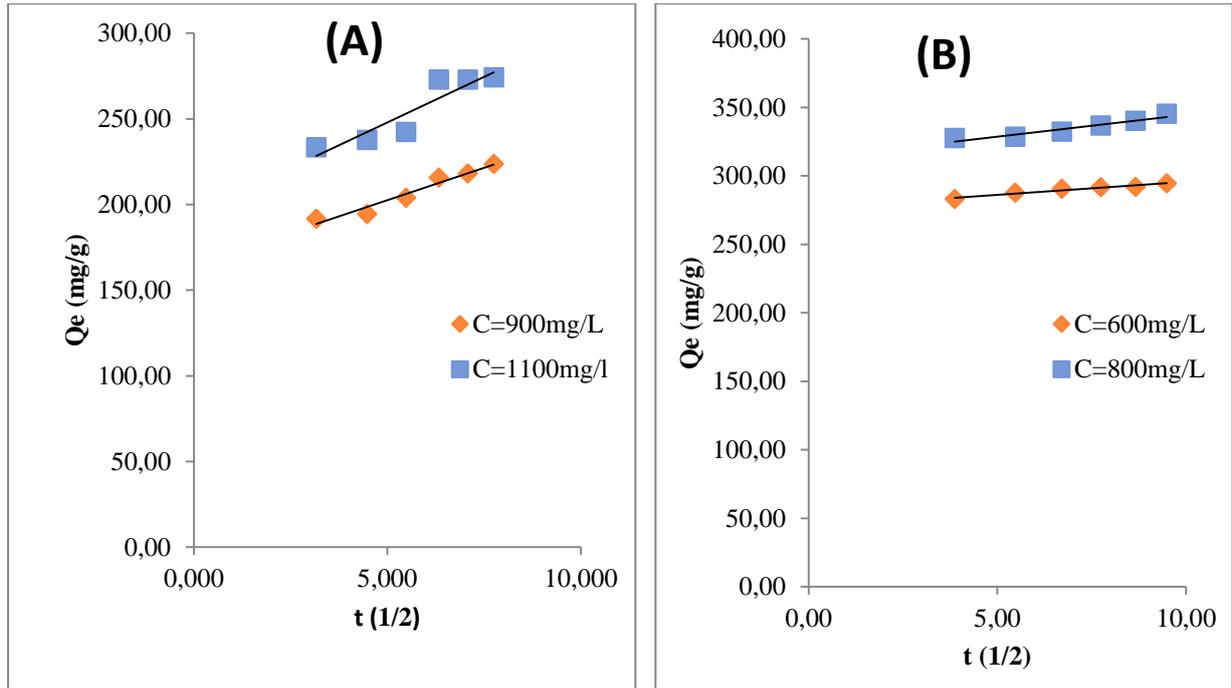


Figure IV.18 : Courbe cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination Violet de Cristal (A) Méthyle Orange(B) par le charbon actif.

Tableau VI.10 : Résultats de cinétique d'adsorption du AO7 et CV par le charbon actif.

CV				AO7			
	Co (mg/L)	900	1100		Co (mg/L)	600	800
	$q_{exp}$ (mg/g)	223.63	274.04		$q_{exp}$ (mg/g)	294.47	345.19
Pseudo 1 <sup>ier</sup> ordre	$q_e$ (calc) (mg/g)	38815.3	114815.4		$q_e$ (calc) (mg/g)	660.69	6918.30
	$K_1$	0.138	-0.211		$K_1$	-0.066	-0.080
	$R^2$	0.888	0.80		$R^2$	0.953	0.817
Pseudo 2 <sup>ieme</sup> ordre	$q_e$ (calc) (mg/g)	250	333.33		$q_e$ (calc) (mg/g)	333.33	500
	$K_2$ (g/mg.min)	71.42	76.92		$K_2$ (g/mg.min)	500	250
	$R^2$	0.99	0.995		$R^2$	0.999	0.999
Diffusion intraparticulaire	$K_{init}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	10.65	7.58		$K_{init}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	1.879	3.201
	C	194.6	164.5		C	276.7	312.6
	$R^2$	0.84	0.95		$R^2$	0.945	0.922

L'ajustement linéaire de  $\log (q_e - q_t)$  ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de  $q_e, calc$  et  $q_e, exp$ . Par contre le tracé de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  donne une bonne droite avec un coefficient de régression  $R^2 > 0,99$ , confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du AO7 et CV. Les valeurs de  $q_e$  calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de  $q_e$  calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux.

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour deux différentes concentrations des deux colorants. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres  $K_{int}$  et  $C$  sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre  $C$  est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

#### **IV.8. ETUDE DE L'ADSORPTION DU METHYLE ORANGE ET VIOLET DE CRISTAL DANS LE MELANGE BINAIRE .**

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant des différentes industries est un sujet d'actualité et de discussion dans le monde, la couleur est utilisée dans l'industrie du textile, céramique, plastique et cosmétique sans oublier l'agroalimentaire. Environ 15% des colorants produits sont rejetés avec les eaux usées c'est-à-dire dans l'environnement. Pour simuler ces rejets nous avons mélangé deux colorants qui sont le Méthylorange et le violet de cristal pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

##### **IV.8.1 .Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire**

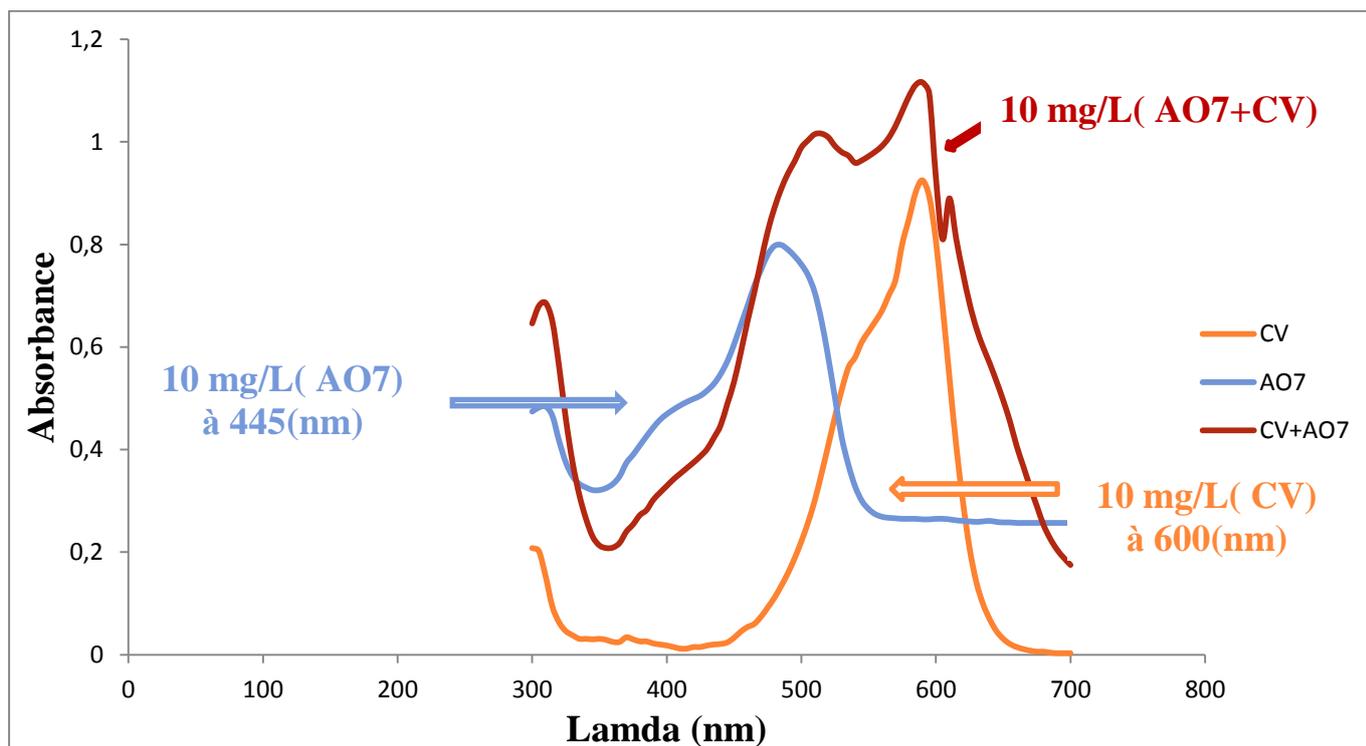
La spectrophotométrie d'ordre zéro et la spectrophotométrie de la première dérivée ont été employées pour l'analyse des colorants restant dans la solution simple (à un seul soluté) et le mélange binaire, respectivement.

- *L'analyse du Méthyle Orange et Violet de Vristal dans les solutions renfermant un seul soluté*

Les spectres d'absorption des solutions du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans les solutions à soluté unique ont été enregistrés entre 300 et 700 nm. Les longueurs d'onde maximales ( $\lambda_{\max}$ ) du Méthylorange et Violet de Cristal ont été déterminées de 485 et 595 nm respectivement et les courbes d'étalonnages ont été établies au  $\lambda_{\max}$  pour chaque colorant.

- *L'analyse simultanée du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans le mélange binaire*

Une solution du mélange de concentration 10mg/L en chaque colorant a été analysée par spectrophotométrie UV/Visible, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 300 et 700 nm pour observer si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque colorant.



**Figure IV.19 :** *Spectres d'absorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans les solutions simples et binaires ( $C_{initial}$  en colorant=10mg/L).*

La figure *IV.19* montre les spectres d'absorption Méthyle Orange et Cristal Violet dans le mélange binaire. Un recouvrement des spectres est observé. Les maximums des absorbances

des colorants Méthyle Orange et Cristal Violet dans leur solution simple ont été obtenus à 485 et 595 nm, respectivement.

Le recouvrement des spectres des deux colorants montre l'interférence entre le spectre du premier colorant et le spectre du deuxième colorant ainsi que leur concentration ne peut pas être déterminée par une mesure directe de leur absorbance dans le mélange et par conséquent ce n'est pas possible de déterminer la quantité des deux colorants dans le mélange binaire.

Pour résoudre ce problème, la méthode spectrophotométrique de la première dérivée est utilisée pour l'analyse simultanée des colorants dans le mélange binaire.

La méthode de la première dérivée sert à déterminer la longueur d'onde où l'influence de l'autre colorant est minimale

Le tableau IV.11 montre les résultats par la méthode de la première dérivée du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans les solutions simples et binaires avec leurs longueurs d'onde.

**Tableau. IV.11 Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Méthyle Orange et Violet de Cristal dans les solutions simples et binaires.**

$\lambda$ (nm) (AO7)	$dA/d\lambda$ (AO7)	$\lambda$ (nm) (CV)	$dA/d\lambda$ (CV)	$dA/d\lambda$ (AO7+CV)
300	0,0016	300	-0,0012	0,0024
305	0,0004	305	-0,0098	-0,0028
310	-0,0036	310	-0,0118	-0,0066
315	-0,0098	315	-0,0062	-0,011
320	-0,0084	320	-0,0034	-0,0094
325	-0,0054	325	-0,0016	-0,0066
330	-0,003	330	-0,0014	-0,005
335	-0,0014	335	0	-0,0038
340	-0,001	340	-0,0002	-0,003
345	0	345	0,0002	-0,0018
350	0,0008	350	-0,0004	-0,001
355	0,0016	355	-0,0008	-0,0002
360	0,003	360	0	0,0012
365	0,0052	365	0,0018	0,004
370	0,0032	370	-0,0008	0,0018
375	0,0036	375	-0,0008	0,0022
380	0,0036	380	0	0,0022
385	0,0034	385	-0,0008	0,002
390	0,003	390	-0,0004	0,002
395	0,0022	395	-0,0004	0,001
400	0,0018	400	-0,0006	0,0008
405	0,0016	405	-0,0006	0,0012
410	0,0014	410	0	0,0012
415	0,0012	415	0,0006	0,0012

420	0,0012	420	0	0,0012
425	0,002	425	0,0006	0,0018
430	0,0026	430	0,0364	0,0028
435	0,0038	435	-0,0358	0,0034
440	0,005	440	0,0006	0,005
<b>445</b>	<b>0,0066</b>	<b>445</b>	<b>0,000</b>	<b>0,0066</b>
450	0,0076	450	0,0024	0,0202
455	0,0074	455	0,0018	0,0128
460	0,0078	460	0,0012	0,0092
465	0,0062	465	0,0028	0,0216
470	0,006	470	0,0036	0,0176
475	0,0034	475	0,0038	0,0158
480	0,0004	480	0,0046	0,0074
485	-0,0018	485	0,005	0,0244
490	-0,0026	490	0,0058	-0,0182
495	-0,0032	495	0,0066	-0,0086
500	-0,0042	500	0,0074	-0,0084
505	-0,0068	505	0,0086	-0,0138
510	-0,011	510	0,0104	-0,005
515	-0,0142	515	0,011	-0,0288
520	-0,0158	520	0,0112	-0,006
525	-0,0154	525	0,0104	-0,0054
530	-0,0108	530	0,0088	-0,0044
535	-0,0084	535	0,004	-0,0026
540	-0,0056	540	0,006	-0,004
545	-0,0032	545	0,004	0,012
550	-0,002	550	0,004	0,0086
555	-0,001	555	0,0042	0,0146
560	-0,0004	560	0,006	0,0054
565	-0,0002	565	0,006	0,015
570	-0,0002	570	0,014	0,0032
575	0	575	0,0098	0,0174
580	0	580	0,0104	0,0042
585	-0,0002	585	0,0046	0,0396
590	0	590	-0,0062	-0,0236
595	0,0002	595	-0,0174	-0,0144
<b>600</b>	<b>0</b>	<b>600</b>	<b>-0,024</b>	<b>-0,024</b>
605	-0,0002	605	-0,0274	-0,013
610	-0,0004	610	-0,0264	-0,0274
615	-0,0002	615	-0,022	-0,01
620	-0,0002	620	-0,0184	-0,0294
625	-0,0002	625	-0,0132	-0,007
630	0,0002	630	-0,0086	-0,0108
635	0,0002	635	-0,006	-0,0066
640	-0,0004	640	-0,0046	-0,0122
645	-0,0002	645	-0,003	-0,0016
650	0	650	-0,002	-0,001
655	-0,0002	655	-0,0012	-0,0006

660	0	660	-0,0008	-0,0004
665	0	665	-0,0006	-0,0008
670	0	670	-0,0004	-0,0008
675	0	675	0	-0,0018
680	0	680	-0,0004	-0,0012
685	0	685	-0,0002	-0,001
690	0	690	0	-0,001
695	0	695	0	-0,001
700	0,000367143	700	4,2857E-06	0,00024571

Ces résultats de la première dérivée du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans les solutions simples et binaires montrent que :

- Le Méthyle Orange peut être déterminé à 445 nm en présence du Violet de Cristal ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro.
- Le Violet de Cristal peut être déterminé à 600 nm en présence du Méthyle Orange ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro.

Pour vérifier l'exactitude de la méthode de la première dérivée pour la détermination de la concentration restante des colorants dans le mélange, on a fait varier les concentrations des colorants dans le mélange et les résultats sont presque identiques à ceux trouvés auparavant, l'erreur étant petite.

Les concentrations du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans le mélange sont déterminées par les courbes d'étalonnage aux longueurs d'onde déterminées par la méthode de la première dérivée (445 et 600nm).

#### IV.8.2 Courbe d'étalonnage du Violet de Cristal à 600nm :

**Tableau IV.12 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Violet de Cristal  $\lambda_{max} = 600nm$ .**

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C <sub>0</sub> (mg/L)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
Absorbance	0.048	0.128	0.22	0.307	0.337	0.412	0.544	0.668	0.743	0.851

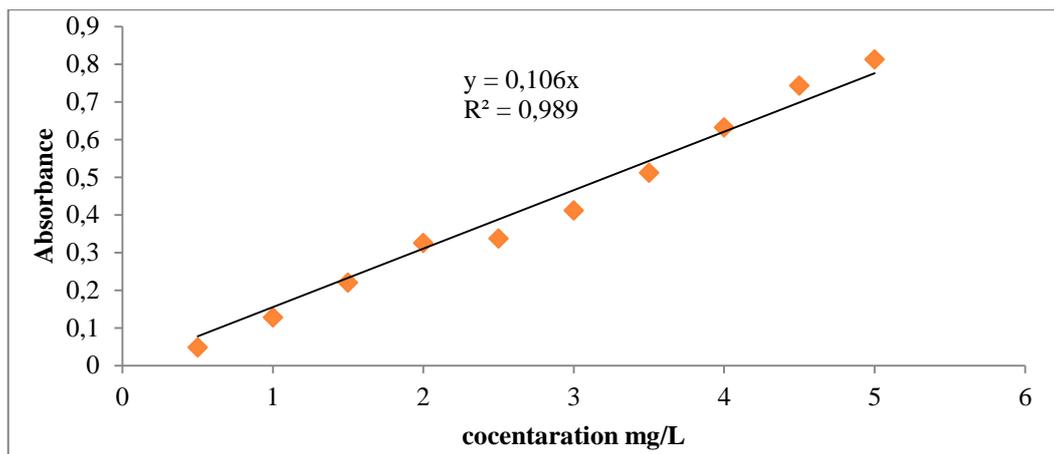


Figure IV.20 : Courbe d'étalonnage du violet de cristal à 600 nm.

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.98 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation  $A=0.106 C$  pour déterminer la concentration en Violet de Cristal dans le mélange binaire.

IV.8.3 Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 445 nm :

Tableau IV.13 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Méthyle Orange  $\lambda_{max} = 445nm$ .

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
$C_0$ (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7	8
Absorbance	0.035	0.06	0.099	0.125	0.171	0.201	0.233	0.290

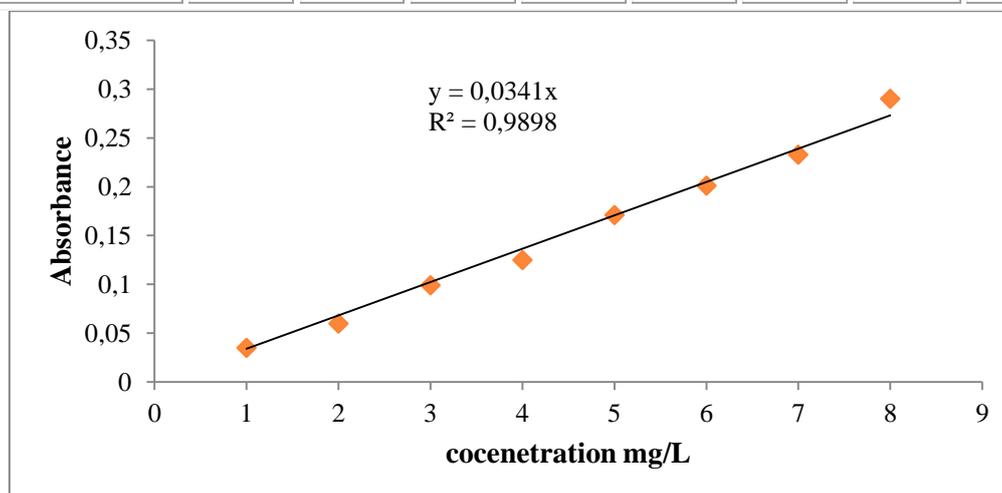


Figure IV.21 : Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 600nm.

La régression linéaire a donné  $A = 0.034C$  avec un coefficient de corrélation  $R^2 = 0.989$  ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues du Méthyle Orange dans le mélange binaire.

Le tableau VI.14 résume les résultats de la récupération, l'erreur et la moyenne des erreurs pour toutes les variations faites de concentrations des colorants dans le mélange tel que :

$$\text{Récupération}(\%) = \frac{C_m}{C_t} \times 100$$

$$C(\%) = \frac{\sum_{j=1}^N |(C_m - C_t) / C_t|}{N} \times 100$$

$$\text{Erreur}(\%) = \frac{C_m - C_t}{C_t} \times 100$$

Où C est la moyenne des erreurs en % entre les concentrations théoriques ( $C_t$ ) et les concentrations mesurées ( $C_m$ ).

**Tableau IV.14 : Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Méthyle Orange et violet de cristal dans le mélange binaire.**

Concentration théorique (mg/L)		Concentration mesurée (mg/L)		Récupération (%)		Erreur (%)	
C (AO7)	C (RB5)	C (AO7)	C (CV)	C (AO7)	C (CV)	C (AO7)	C (CV)
6	4	5,941	4,066	99,020	101,651	-0,980	1,651
6	6	5,765	5,783	96,078	96,384	-3,922	-3,616
6	8	6,176	8,028	102,941	100,354	2,941	0,354
6	10	6,294	9,981	104,902	99,811	4,902	-0,189
6	12	6,206	12,358	103,431	102,987	3,431	2,987
4	6	3,941	6,047	98,529	100,786	-1,471	0,786
8	6	8,294	5,953	103,676	99,214	3,676	-0,786
10	6	10,088	6,104	100,882	101,730	0,882	1,730
12	6	12,118	6,075	100,980	101,258	0,980	1,258
4	4	3,853	4,283	96,324	107,075	-3,676	7,075
8	8	8,471	7,670	105,882	95,873	5,882	-4,127
12	12	12,118	12,377	100,980	103,145	0,980	3,145
					C (%)	1.032	0.856

Comme on peut le constater dans le tableau VI.14, les valeurs des R (%) pour les deux colorants dans le mélange binaire sont dans la gamme de 95,87% à 105,88% et la moyenne des erreurs de 1.03 et 0.85 % pour le Méthyle Orange et le Violet de Cristal respectivement.

Par conséquent, on peut dire que la quantité du Méthylorange et le Violet de Cristal dans le mélange binaire peut être déterminée assez exactement par la méthode de la première dérivée, et on peut appliquer cette méthode pour l'analyse d'autres mélanges de colorants malgré le recouvrement partiel de leurs spectres.

#### **IV.8.4 Effet de la concentration initiale des colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire :**

Dans cette partie, l'effet de la concentration initiale du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans le mélange binaire a été étudié pour différentes concentrations et comparé aux résultats trouvés dans les solutions à soluté unique.

Dans la première partie, la concentration initiale du Violet de Cristal est variée de 100 à 400 mg/L tandis que la concentration du Méthyle Orange est tenue constante à 0, 100, 200, 300 et 400 mg/L.

Dans la deuxième partie, la concentration initiale du Méthyle Orange est variée de 100 à 400 mg/L tandis que la concentration du violet de cristal est tenue constante à 0, 100, 200, 300 et 400 mg/L.

Pour cela, des volumes de 25 mL sont prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le mélange Méthyle Orange et le Violet de Cristal à pH naturel et mélangés avec 0,1 g de charbon actif à température constante. L'ensemble est agité pendant 90 min. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

Les paramètres temps, dose et pH ont été fixé d'après les études faites auparavant pour ces deux colorants dans leur solution simple.

Les tableaux IV.15 et IV.16 suivant représentent les résultats d'adsorption du mélange par le charbon actif.

Tableau IV.15.: Résultats de l'adsorption du Méthyle Orange en absence et en présence du Violet de Cristal.

Co (AO7) (mg/L)	Co (CV) (mg/L)	Céq (AO7) (mg/L)	Céq (CV) (mg/L)	Céq <sub>(t)</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (AO7) (mg/g)	q <sub>e</sub> (CV) (mg/g)	q <sub>e</sub> (t) (mg/g)	(%) (AO7)	(%) (CV)	(%) <sub>t</sub>
100	0	4,716	0	4,71	23,82	0	23,82	99,75	0	99,75
200	0	4,28	0	4,28	48,92	0	48,92	99,88	0	99,88
300	0	0,83	0	0,83	74,79	0	74,79	99,98	0	99,98
400	0	1,64	0	1,64	99,58	0	99,58	99,97	0	99,97
100	100	0,06	8,3125	8,38	24,98	24,98	49,96	99,99	99,73	99,86
200	100	0,03	9,375	9,40	49,99	24,99	74,98	99,99	99,7	99,84
300	100	3,45	12,0625	15,51	74,13	24,13	98,27	99,93	99,61	99,77
400	100	3,471	12,6875	16,15	99,13	24,13	123,26	99,95	99,59	99,77
100	200	0,75	14,03125	14,78	24,81	49,81	74,62	99,96	99,77	99,86
200	200	0,79	14,78125	15,57	49,80	49,80	99,60	99,97	99,76	99,87
300	200	3,37	15,9375	19,31	74,15	49,15	123,31	99,94	99,74	99,84
400	200	4,62	16,5	21,12	98,84	48,84	147,68	99,93	99,73	99,83
100	300	6,33	19,62	25,96	23,41	73,41	96,83	99,66	99,79	99,72
200	300	7,60	19,75	27,35	48,09	73,09	121,19	99,79	99,78	99,79
300	300	6,11	15,03	21,14	73,47	73,47	146,94	99,89	99,83	99,86
400	300	4,94	13,59	18,53	98,76	73,76	172,52	99,93	99,85	99,89
100	400	6,56	19,53	26,09	23,35	98,35	121,71	99,65	99,84	60,85
200	400	7,33	21,5	28,83	48,16	98,16	146,33	99,80	99,82	73,16
300	400	7,03	20,40	27,48	73,23	98,23	171,46	99,87	99,83	85,73
400	400	7,58	25,21	32,80	98,10	98,10	196,20	99,89	99,79	98,10

Tableau IV.16.: Résultats de l'adsorption du Violet de Cristal en absence et en présence du Méthyle Orange.

Co (CV) (mg/L)	Co (AO7) (mg/L)	Céq (CV) (mg/L)	Céq (AO7) (mg/L)	Céq <sub>(t)</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (CV) (mg/g)	q <sub>e</sub> (AO7) (mg/g)	q <sub>e</sub> (t) (mg/g)	(%) (CV)	(%) (AO7)	(%) <sub>t</sub>
100	0	1,69	0	1,69	24,57	0	24,57	99,946	0	99,94
200	0	5,25	0	5,25	48,68	0	48,68	99,916	0	99,91
300	0	7,78	0	7,78	73,05	0	73,05	99,917	0	99,91
400	0	12,19	0	12,19	96,95	0	96,95	99,9025	0	99,90
100	100	2,72	0,89	3,61	24,32	24,77	49,09	99,913	99,11	99,51
200	100	7,78	1,02	8,80	48,05	24,74	72,79	99,87	98,98	99,42
300	100	9,09	4,21	13,30	72,72	23,94	96,67	99,90	95,79	97,84
400	100	13,31	4,55	17,86	96,67	23,86	120,53	99,89	95,452	97,67
100	200	7,38	7,40	14,77	23,15	48,15	71,30	99,76	96,30	98,03
200	200	11,22	11,66	22,88	47,19	47,08	94,28	99,82	94,16	96,99
300	200	11,84	12,83	24,67	72,03	46,79	118,83	99,87	93,58	96,72
400	200	24,22	18,74	42,95	93,94	45,31	139,26	99,80	90,63	95,21
100	300	9,41	8,72	18,12	22,64	72,82	95,46	99,69	97,09	98,93
200	300	13,25	13,00	26,25	46,68	71,75	118,43	99,78	95,66	97,72
300	300	15,13	14,72	29,84	71,21	71,32	142,53	99,83	95,09	97,46
400	300	20,81	15,00	35,81	94,79	71,25	166,04	99,83	95	97,41
100	400	19,94	6,57	26,50	20,01	98,35	118,37	99,36	98,35	98,86
200	400	20,41	7,08	27,48	44,89	98,23	143,12	99,67	98,23	98,95
300	400	22,75	7,34	30,09	69,312	98,16	167,47	99,75	98,16	98,96
400	400	25,22	7,58	32,80	93,69	98,10	191,79	99,79	98,10	98,95

Comme on peut le constater dans le tableau IV.15 pour l'adsorption du Méthyle Orange en absence du Violet de Cristal par le charbon actif, les capacités d'adsorption du Méthyle Orange dans la solution simple augmente de 23.82 à 99.58 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du Méthyle Orange de 100 à 400 mg/L.

Mais dans la gamme de concentration 100 à 400mg/L du Méthyle Orange en présence de 100 mg/L de Violet de Cristal, la capacité d'adsorption est de 24,981 à 99.15 mg/g, et en présence de 200 mg/L de Violet de Cristal la capacité d'adsorption du est de 24,81 à 98,84 mg/g. La capacité d'adsorption continue à augmenter avec l'augmentation de la concentration du deuxième colorant (CV) dans le mélange, donc la capacité d'adsorption augment en présence de l'autre colorant.

Dans le tableau IV.16, pour l'adsorption de Violet de Cristal par le charbon actif en absence et en présence du Méthyle Orange, les capacités d'adsorption de Violet de Cristal dans la solution simple augmente de 24,57 à 96.95 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du Violet de Cristal de 100 à 400 mg/L.

Mais dans la gamme de concentration 100 à 400mg/L du Violet de Cristal et en présence de 100mg/L de Méthyle Orange, la capacité d'adsorption est de 24,324 à 96,67 mg/g. La capacité d'adsorption continue à diminuer avec l'augmentation de la concentration du deuxième colorant (Méthyle Orange) dans le mélange, donc la capacité d'adsorption diminue en présence de l'autre colorant.

En comparant les capacités d'adsorption et les taux d'élimination du Méthyle Orange et Violet de Cristal, on peut conclure que le Méthyle Orange s'adsorbe mieux que le Violet de Cristal.

Les valeurs de  $q_{eq, exp}$  se sont avérées plus petites que  $q_{max}$  indiquant que l'adsorption du Méthyle Orange et violet de cristal sur le charbon est de type mono-couche dans lequel la surface du charbon actif n'est pas entièrement couverte.

Les capacités d'adsorption de chaque colorant individuellement sont supérieures qu'avec un autre corps dissous, ceci peut être attribué principalement à l'interaction entre les colorants sur la surface du solide, avec la concurrence non égale attribué à l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.

## CONCLUSION

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté.

Les processus Industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

La dispersion des polluants dans les milieux où ils se manifestent (air, eau ou sol), leur transfert d'un milieu à un autre, leur intégration dans la biomasse et l'effet d'accumulation à travers des chaînes trophiques sont bien connus aujourd'hui et montrent que la protection de l'environnement est un problème majeur et grave et que l'on doit considérer au niveau planétaire. Pour ces raisons, cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux de rejets industriels par le phénomène d'adsorption.

La première partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du méthyle Orange et Violet de Cristal séparément dans les solutions simples. Cette étude a montré que le charbon actif local préparé à base de Marc de raisin est capable d'adsorber efficacement ces substances.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption des deux colorants sur les différents adsorbants, se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs positives de  $\Delta H$  montrent que les réactions sont endothermiques, et  $\Delta S$  étant négative, les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption, dans le cas contraire on peut dire que c'est un phénomène de sorption.

Les isothermes d'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal par le charbon actif présente une allure classique de type I, et les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Langmuir et non pas de Freundlich. L'adsorption semble être de type monomoléculaire et donc la surface du charbon actif est saturée lors du remplissage de la monocouche.

L'étude cinétique a montré que les réactions d'adsorption des deux colorants sont de pseudo deuxième ordre, et l'existence d'une étape limitante de diffusion intraparticulaire.

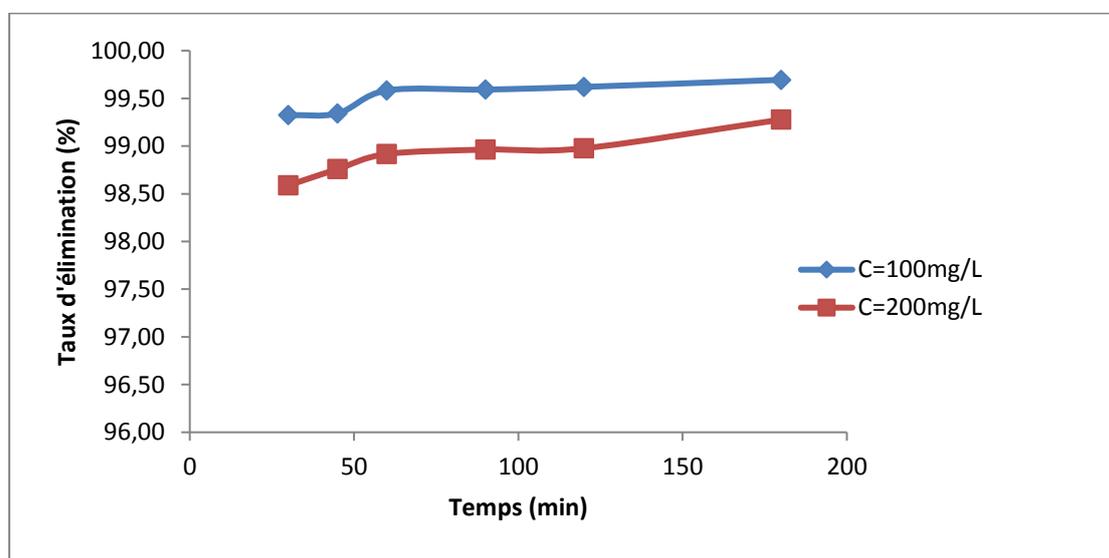
Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'adsorption du Méthyle Orange et Violet de Cristal dans le mélange binaire. La méthode de la première dérivée a été appliquée pour l'analyse de ces deux colorants dont leur spectre recouvert. Les valeurs de longueurs d'onde du AO7 et CV dans le mélange binaire sont de 445 et 600 nm respectivement tandis que dans la solution simple 485 et 595nm respectivement. Le charbon actif a une capacité d'adsorption plus élevée dans le système simple que binaire en raison de la présence de l'autre colorant dû à l'interaction antagonique entre ces colorants.

Les facteurs qui influencent sur l'adsorption, et la préférence d'un adsorbant pour différent adsorbat sont liés aux caractéristiques des sites d'adsorption par exemple les groupements fonctionnels, la structure et les propriétés de la surface, ainsi que les caractéristiques des adsorbats comme la concentration, la taille ionique, la structure moléculaire, le poids moléculaire, la nature ionique ou le potentiel standards de réduction...ainsi que la chimie des solutions par exemple le pH, concentration...etc

Il est difficile de déterminer quel facteur qui affecte sur l'adsorption sélective du charbon, pour cette raison les résultats trouvés résultent de la combinaison de tous les facteurs cités ci-dessus.

**Tableau1 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du violet de cristal par le charbon actif.(C0=200, 100mg/L) de CV.**

temps(min)	abs	Céq (mg/L)	%d'élimination	x/m.	abs	C(mg/L)	%	x/m
30	0,305	2,82	98,59	74,293	0,073	0,676	99,32	24,831
45	0,268	2,48	98,76	74,379	0,071	0,657	99,34	24,836
60	0,234	2,17	98,92	74,458	0,045	0,417	99,58	24,896
90	0,224	2,07	98,96	74,481	0,044	0,407	99,59	24,898
120	0,221	2,05	98,98	74,488	0,041	0,380	99,62	24,905
180	0,156	1,44	99,28	74,638	0,033	0,306	99,69	24,924



**Figure .1 : Taux d'élimination du violet de cristal en fonction du temps.**

**Tableau 2 : Taux Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du violet de cristal par le charbon actif.**

dose (g/L)	abs	Céq (mg/L)	%	abs	C(mg/l)	%
2	0,711	6,58	97,81	0,94	174,07	56,48
4	0,219	2,03	99,32	0,525	4,86	98,79
8	0,131	1,21	99,60	0,303	2,81	99,30
12	0,224	2,07	99,31	0,344	3,19	99,20
16	0,201	1,86	99,38	0,355	3,29	99,18

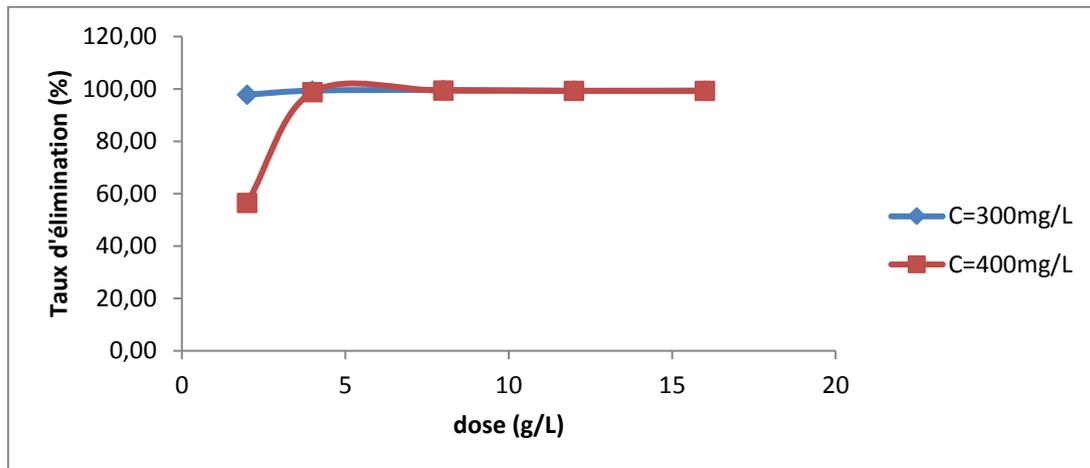


Figure 2 : Taux d'élimination du violet de cristal en fonction de la dose.

Tableau 3 : Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du violet de cristal (400 mg/L) et (500mg/ L)

pH	abs	Céq(mg/l)	%	abs	Céq(mg/l)	%
4	0,105	0,97	99,76	0,353	3,27	99,35
6	0,091	0,84	99,79	0,286	2,65	99,47
7	0,088	0,81	99,80	0,096	0,89	99,82
8.76	0,079	0,73	99,82	0,063	0,58	99,88
9	0,059	0,55	99,86	0,056	0,52	99,90
11	0,039	0,36	99,91	0,044	0,41	99,92

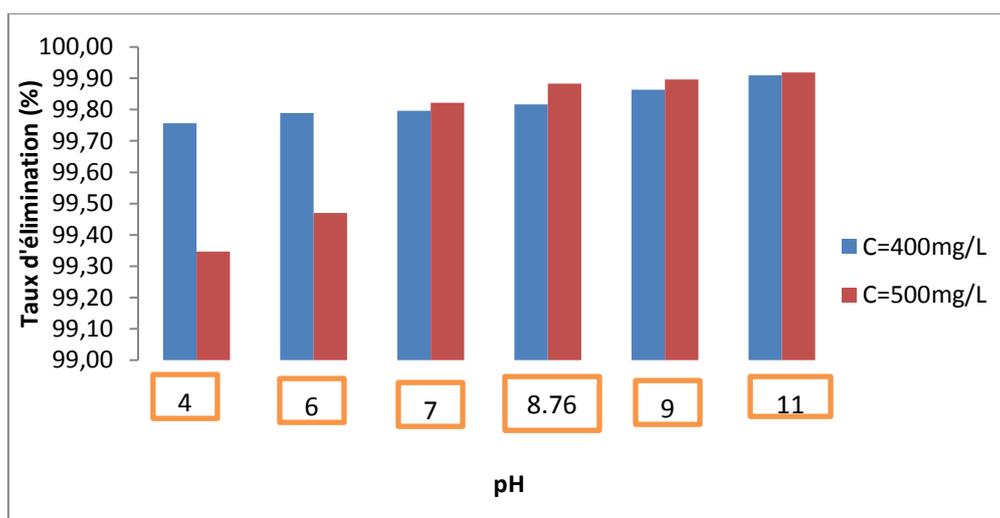


Figure 3 : Taux d'élimination du violet de cristal en fonction du pH.

**Tableau 4 : Isotherme d'adsorption du violet de cristal (500,1400).**

CO(mg/l)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	Céq/(x/m)	log (Céq)	log(x/m)
500	0,059	0,55	124,86	0,0044	-0,2626	2,0964
600	0,096	0,89	149,78	0,0059	-0,0512	2,1754
700	0,122	1,13	174,72	0,0065	0,0529	2,2423
800	0,203	1,88	199,53	0,0094	0,2741	2,3000
900	0,283	2,62	224,34	0,0117	0,4184	2,3509
1000	0,336	3,11	249,22	0,0125	0,4929	2,3966
1100	0,38	3,52	274,12	0,0128	0,5464	2,4379
1200	0,505	4,68	298,83	0,0156	0,6699	2,4754
1300	0,615	5,69	323,58	0,0176	0,7555	2,5100
1400	0,713	6,60	348,35	0,0190	0,8197	2,5420

**Tableau 5 : cinétique d'adsorption du violet de cristal (900,1100 mg/l) .**

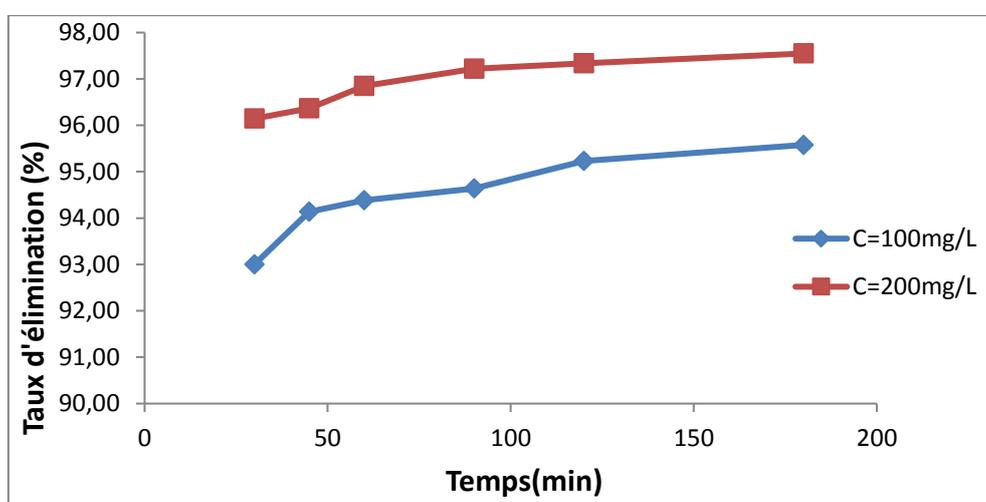
C=900mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	$\log(x/m)\exp-(x/m)t$	t/(x/m)	t1/2	
10	0,72	133,33	191,67	3,465	0,0522	3,162	
20	0,663	122,78	194,31	3,378	0,1029	4,472	
30	0,455	84,26	203,94	2,980	0,1471	5,477	
40	0,404	37,41	215,65	2,077	0,1855	6,325	
50	0,302	27,96	218,01	1,726	0,2293	7,071	
60	0,59	5,46	223,63	0	0,2683	7,746	
C=1000mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	$\log(x/m)\exp-(x/m)t$	t/(x/m)	t1/2	
10	0,902	167,04	233,24	3,709	0,0429	3,162	
20	0,808	149,63	237,59	3,596	0,0842	4,472	
30	0,707	130,93	242,27	3,459	0,1238	5,477	
40	0,906	8,39	272,90	0,130	0,1466	6,325	
50	0,919	8,51	272,87	0,156	0,1832	7,071	
60	0,414	3,83	274,04	0	0,2189	7,746	

**Tableau 6 : influence de température sur l'adsorbance du violet de cristal (900,1100 mg/l).**

C0=900mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/l)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,6	5,56	99,3827	40,250	3,695	0,003356
303	0,7	6,48	99,2798	34,464	3,540	0,003300
313	0,92	8,52	99,0535	26,163	3,264	0,003195
C0=1100mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/L)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,52	48,148	95,6229	5,462	1,698	0,003356
303	0,81	75,000	93,1818	3,417	1,229	0,003300
313	0,886	164,074	85,0842	1,426	0,355	0,003195

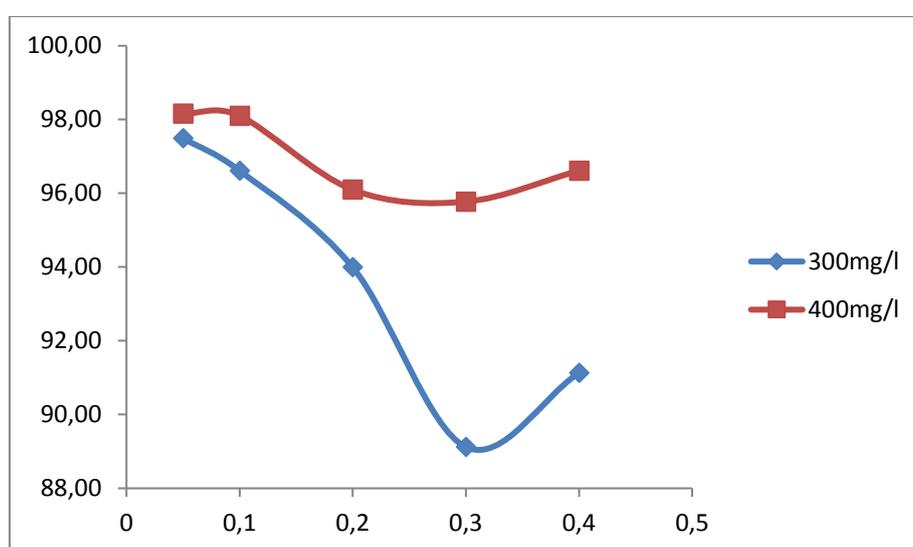
**Tableau 7 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du méthyle orange par le charbon actif (C0=200, 100mg/L).**

temps (min)	abs	Céq (mg/l)	% d'élimination	abs	Céq (mg/l)	%
30	0,401	7,71	96,14	0,364	7,00	93,00
45	0,378	7,27	96,37	0,305	5,87	94,13
60	0,328	6,31	96,85	0,292	5,62	94,38
90	0,289	5,56	97,22	0,279	5,37	94,63
120	0,277	5,33	97,34	0,248	4,77	95,23
180	0,255	4,90	97,55	0,23	4,42	95,58

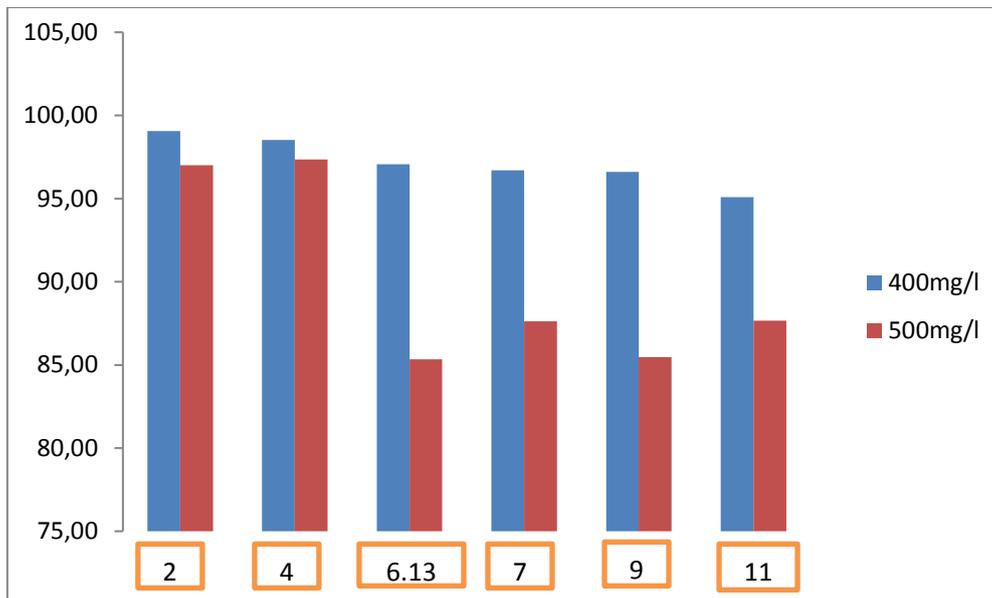
**Figure 4 : Taux d'élimination du méthyle orange en fonction du temps.**

**Tableau 8 : Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du méthyle orange (C0=300, 400mg/L).**

m(g)	dose(g/l)	abs	Céq(mg/L)	%	abs	Céq(mg/l)	%
0,05	2	0,399	7,53	97,49	0,391	7,38	98,16
0,1	4	0,539	10,17	96,61	0,403	7,60	98,10
0,2	8	0,955	18,02	93,99	0,828	15,62	96,09
0,3	12	0,173	32,64	89,12	0,896	16,91	95,77
0,4	16	0,141	26,60	91,13	0,718	13,55	96,61

**Figure 5 : Taux d'élimination du méthyle orange en fonction de la dose.****Tableau 9 : Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de méthyle orange(300, 400 mg/l).**

pH	abs	Céq	%	abs	Céq(mg/l)	%
2	0,195	3,75	99,06	0,778	14,96	97,01
4	0,308	5,92	98,52	0,689	13,25	97,35
6,13	0,611	11,75	97,06	0,381	73,27	85,35
7	0,688	13,23	96,69	0,322	61,92	87,62
9	0,707	13,60	96,60	0,378	72,69	85,46
11	1,02	19,62	95,10	0,321	61,73	87,65



**Figure 6 : Taux d'élimination du méthyle orange en fonction du pH.**

**Tableau 10 : Isotherme d'adsorption du méthyle orange (400,1400).**

C(mg/l)	abs	Céq(mg/l)	x/m(mg/g)	Céq/(x/m)	logCéq	LOG x/m
400	0,201	3,87	198,07	0,0195	0,5872	2,2968
500	0,314	6,04	246,98	0,0244	0,7809	2,3927
600	0,599	11,52	294,24	0,0391	1,0614	2,4687
700	0,69	13,27	343,37	0,0386	1,1228	2,5358
800	0,99	19,04	390,48	0,0488	1,2796	2,5916
900	0,409	78,65	410,67	0,1915	1,8957	2,6135
100	0,601	115,58	442,21	0,2614	2,0629	2,6456
1100	0,78	150,00	475,00	0,3158	2,1761	2,6767
1200	0,918	176,54	511,73	0,3450	2,2468	2,7090
1300	1,09	209,62	545,19	0,3845	2,3214	2,7365
1400	0,996	383,08	508,46	0,7534	2,5833	2,7063

**Tableau 11 : cinétique d'adsorption du méthyle orange (600,800 mg/l).**

C=600mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	$\log(x/m)\exp-(x/m)t$		t/(x/m)	t1/2
15	0,177	34,04	282,98	2,442		0,053	3,87
30	0,127	24,42	287,79	1,899		0,104	5,48
45	0,992	19,08	290,46	1,388		0,155	6,71
60	0,857	16,48	291,76	0,997		0,206	7,75
75	0,844	16,23	291,88	0,952		0,257	8,66
90	0,575	11,06	294,47	0,000		0,306	9,49
C=800mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	$\log(x/m)\exp-(x/m)t$		t/(x/m)	t1/2
15	0,768	144,91	327,55	2,87		0,05	3,87
30	0,759	143,21	328,40	2,82		0,09	5,48
45	0,719	135,66	332,17	2,57		0,14	6,71
60	0,671	126,60	336,70	2,14		0,18	7,75
75	0,634	119,62	340,19	1,61		0,22	8,66
90	0,581	109,62	345,19	0,00		0,26	9,49

**Tableau 12 : influence de température sur l'adsorbance de du méthyle orange (700,800 mg/l).**

C=400mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/l)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,179	34,42	95,08	9,67	2,27	0,003356
303	0,112	21,54	96,92	15,75	2,76	0,003300
313	0,173	3,33	99,52	104,70	4,65	0,003195
C0=500mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/L)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,402	77,31	92,79	4,67	1,54	0,003356
303	0,3	57,69	94,86	6,43	1,86	0,003300
313	0,214	41,15	100,0	9,22	2,22	0,003195