



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



## Mémoire De Fin D'étude De Master

**Option :** Analyse Spectrale En Chimie

### *Thème*

## Elimination Du Cristal Violet Par Un Charbon Actif Granulé

**Présenté par :**

**M<sup>elle</sup>. Loukil Mansouria**

*Soutenu le 16/05 / 2017 devant le jury composé de :*

**Président** : Pr BESTANI Benaouda

Université de Mostaganem

**Examineur** : Pr BELOUATEK Aissa

Université de Mostaganem

**Encadreur** : Pr BENDERDOUCHE Nouredine

Université de Mostaganem

**Année Universitaire : 2016 / 2017**

## 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 :

**Figures IV.1:** Spectre IRTF du charbon actif.

**Figures IV.2:** l'indice diode

**Figures IV.3:** courbe d'étalonnage du (cristal violet, bleu de méthylène, phénol)

**Figures IV.4:** Squelette de cristal violet.

**Figures IV.5:** Squelette de bleu de méthylène.

**Figures IV.6:** Squelette de phénol.

**Figures IV.7:** Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

**Figures IV.8:** Taux d'élimination du Cristal Violet en fonction du temps.

**Figures IV.9:** Taux d'élimination du Cristal Violet en fonction de la dose.

**Figures IV.10:** Taux d'élimination du Cristal Violet en fonction du pH.

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

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

**Figures IV.13:** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption cristal violet.

**Figures IV.14:** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption cristal violet.

**Figures IV.15:** Isotherme d'adsorption du phénole .

**Figures IV.16:** Isothermes de Langmuir pour l'adsorption phénole .

**Figures IV.17:** Isothermes de Freundlich pour l'adsorption phénole

**Figure IV.18:** Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination cristal violet par le charbon actif.

**Figures IV.19:** Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination cristal violet par le charbon actif.

**Figures IV.20:** Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination cristal violet par le charbon actif.

**CHAPITRE II :**

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

**CHAPITRE IV :**

**Tableau IV.1 :** l'indice diode

**Tableau IV.2 :** Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du *Cristal violet* à ( $\lambda_{max} = 595 \text{ nm}$ ), *bleu de méthylène* à ( $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ ), et *phénol* à ( $\lambda_{max} = 270 \text{ nm}$ )

**Tableau IV.3 :** Propriétés physico-chimiques du *Cristal violet*.

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

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

**Tableau IV.6 :** Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du *cristal violet*.

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

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

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

**Tableau IV.10:** Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du *phénol*.

**Tableau IV.13:** résultats de cinétique de d'adsorption du *Cristal Violet* par le charbon actif.

# Sommaire

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	iii
Introduction.....	01
<b>CHAPITRE I : Les colorants</b>	
I.1.Introduction.....	03
I.2.Généralités sur les colorants .....	03
I.2.1Définition .....	03
I.2.2. Nature des colorants .....	03
a) Colorants naturels .....	04
b) Colorants synthétiques .....	04
I.2.3. Classification des colorants .....	04
I.2.3.1. Classification chimique .....	05
a) Colorants anthraquinoniques .....	05
b) Colorants azoïques .....	05
c) Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane .....	05
d) Colorants indigoïdes .....	06
e) Colorants nitrés et nitrosés .....	06
I.2.3.2. Classification tinctoriale .....	06
I.2.3.2.1. Colorants solubles dans l'eau .....	06
a) Colorants acides ou anioniques .....	06
b) Colorants basiques ou cationiques .....	07
c) Colorants à complexe métallique .....	07
d) Colorants réactifs .....	07
I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau .....	07
I.2.4. Utilisation des colorants .....	08

## **CHAPITRE II: Les adsorbants**

II.1 Généralité sur les adsorbants .....	09
II.1.a. Définition .....	09
II.1.2. Le réseau poreux.....	09
II.2. Charbon actif .....	10
II.2.1. Classification .....	11
II.2.1.1. Charbon actif en poudre (CAP) .....	11
II.2.1.2. Utilisation du charbon actif en poudre .....	12
II.2.1.3. Avantages du charbon actif en poudre .....	12
II.2.1.4. Inconvénients du charbon actif en poudre .....	12
II.2.2.1 Charbon actif en grains (CAG).....	12
II.2.2.2 Utilisation du charbon actif granulé .....	13
II.2.2.3 Avantages du charbon actif granulé .....	13
II.2.2.4 Inconvénients du charbon actif granulé .....	14

## **CHAPITRE III : Adsorption**

III.1. généralités sur l'Adsorption .....	15
III.1. Définition .....	15
III.2. Principe .....	15
III.3. Adsorption sur charbon actif .....	15
III.4. Différents types d'adsorption .....	16
III.4.1. Adsorption physique .....	16
III.4.2. Adsorption chimique .....	16
III.5. Classification des isothermes d'adsorption .....	17
III.6. Facteurs influençant l'adsorption .....	18
III.6.1. Concentration .....	18
III.6.2. Vitesse d'adsorption .....	18
III.6.3. Nature de l'adsorbant .....	18
III.6.4. La nature de l'adsorbat .....	19
III.7. Expressions mathématiques de quelques isothermes .....	19
III.7. Modèles d'isothermes d'adsorption .....	19
III.7.1. Modèle de Langmuir .....	20

III.7.2. Modèle de Freundlich .....	20
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 Caractérisation physico-chimique.....	24
IV.1.2 Etudes des états de surface par spectroscopie infrarouge .....	24
IV.1.3. Indice d'iode .....	25
IV.1.3.1. Définition .....	25
IV.1.3.2. Méthode iodométrique .....	25
IV.1.3.3. Préparation des solutions .....	25
IV.1.3.4. Détermination de l'indice d'iode .....	26
IV.1.4. Masse volumique apparente .....	27
IV.1.4.1 Définition .....	27
IV.1.4.2 Protocole expérimental .....	28
IV.1.4.2 Détermination la masse apparente .....	28
IV.2. Choix des Molécules étudiées.....	28
IV.2.1. cristal violet .....	28
IV.2.2. Bleu de méthylène .....	30
IV.2.3. Phénol .....	30
IV.3. Dosage par spectrophotométrie.....	31
IV.3.1. Loi d'absorption.....	32
IV.3.1.1.Loi de Beer-Lambert.....	32
IV.3.2 Détermination de la courbe d'étalonnage .....	33
IV.3.3. Etablissement des courbes d'étalonnage .....	33

IV.3.3.1. Les courbe d'étalonnage .....	35
IV.3.4. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène .....	37
IV.4. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption .....	38
IV.5. Effet de la dose de l'adsorbant.....	40
IV.6. Influence du pH sur l'adsorption du cristal violet.....	42
IV.7. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du cristal violet ...	43
IV.8 Isotherme d'adsorption du cristal violet.....	45
IV.9. Isotherme d'adsorption du phénol .....	48
IV.10. Cinétique d'adsorption du cristal violet .....	51
<b>Conclusion.....</b>	<b>56</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>58</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>61</b>



## **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 fixent. 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, biopolymères, 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 ait 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-vingts, 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, 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 deux sections : la première section est consacrée à la synthèse et caractérisation physico-chimique du charbon actif, la deuxième section est consacrée à l'application de charbon actif à l'adsorption de substances cristal violet, (colorants appartenant à la famille des azoïques).

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.

## **CHAPITRE 1 : 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 grain du cristal violet. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement l'étude spectrale de ce colorant, le temps de contact adsorbant-adsorbat, l'influence de paramètres tels que la température, agitation, des sels et la concentration initiale en substrat sur 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. Ce peut être un composé organique insaturé et aromatique.

Les premières 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 dérivés 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 :

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Les colorants naturels sont :

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

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].

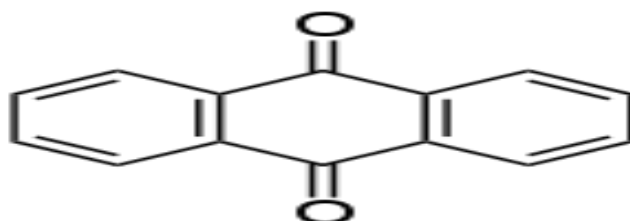


Figure I.1 :Squelette anthraquinonique

#### b) Colorants azoïques

Les colorants *azoïques* 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].

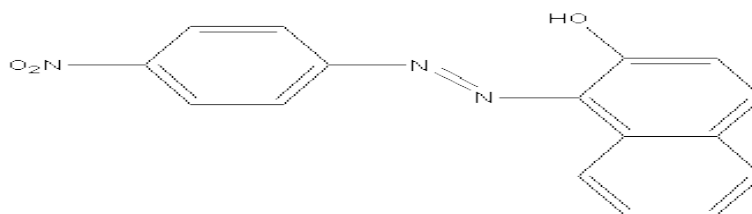


Figure I.2 :Squeletteazoïque

#### c) Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

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

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

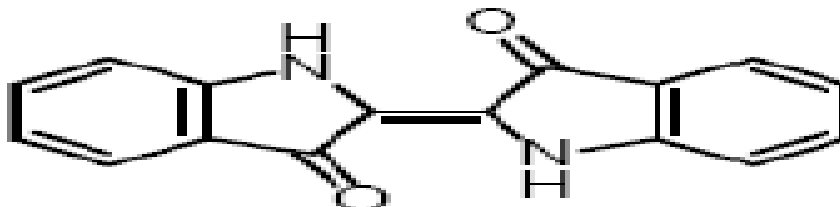


Figure I.3 :Squeletteindigoïde

### e) colorants nitrés et nitrosés

Ils 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].

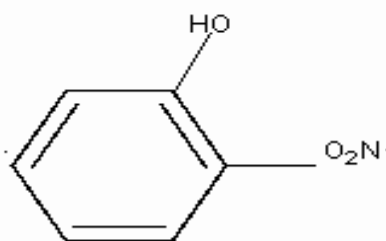


Figure I.4 :Squelettenitrosés

## 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. 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 [19,21].

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

Ils sont désignés par le terme de colorants Plast solubles. 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.



## **CHAPITRE II : LES ADSORBANTS**

### **II.1. GÉNÉRALITÉS SUR LES ADSORBANTS**

#### **II.1.1. Définition**

Les adsorbants sont des solides poreux 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 d'une grande manière 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 18<sup>ème</sup> 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[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 charbons activés sont également très employés dans l'adsorption des cations [26]; des gaz [27] et des vapeurs organiques [28].

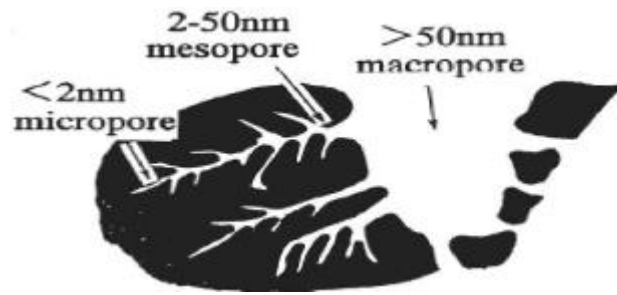


Figure II.1. Structure du charbon actif.

## II.2.2. 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 poudre, 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 flocculant. 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'une 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 [29], le pétrole, les huiles et les résidus lourds, les caoutchoucs naturels et synthétiques [30].



Figure II.3. *Charbon actif engrains.*

#### 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 (COBD) 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 L'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[30,31].

#### **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 [32].

#### 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 [33].

### 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 III-1 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gaz, puis adaptées aux phénomènes en phase liquide.

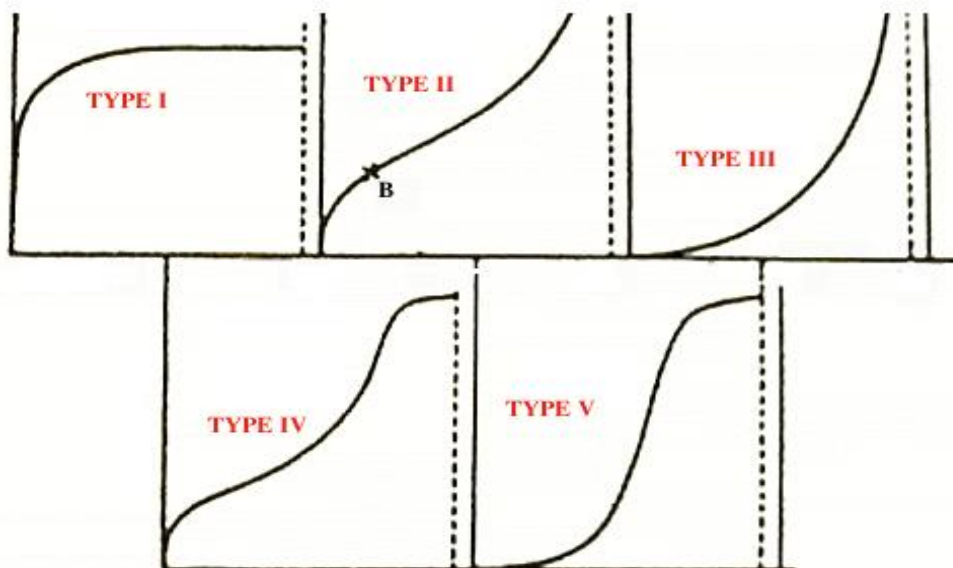


Figure III.1 : classification des isothermes d'adsorption

**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 multi layer), 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 [34, 35].

### 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 l'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 [36] et la confirma en 1916 [37]. 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.

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

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 saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est à dire 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 :

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

- ✓  $Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre (L/mg) respectivement.
- ✓  $K_F$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de  $n$  supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorable ; 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.

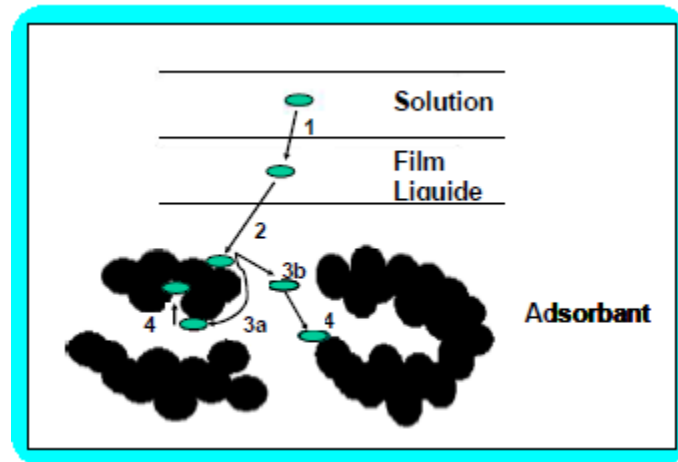
La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbé de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure (III.2), fait intervenir les étapes suivantes [38]:

- **1ère étape:** transfert de l'adsorbé 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'adsorbé 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 [39].

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 [40-41].

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 [42] :

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

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 ( $\text{heure}^{-1}$ ).

$t$  : Temps de contact ( $\text{heure}$ ).

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

$Q_t$  : Quantité adsorbée ( $\text{mg/g}$ ) 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

Le modèle cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [43,44] 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 ( $\text{mg/g}$ )

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

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

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  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

### II.8.3 Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivant [7]

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + c$$

**Avec :**

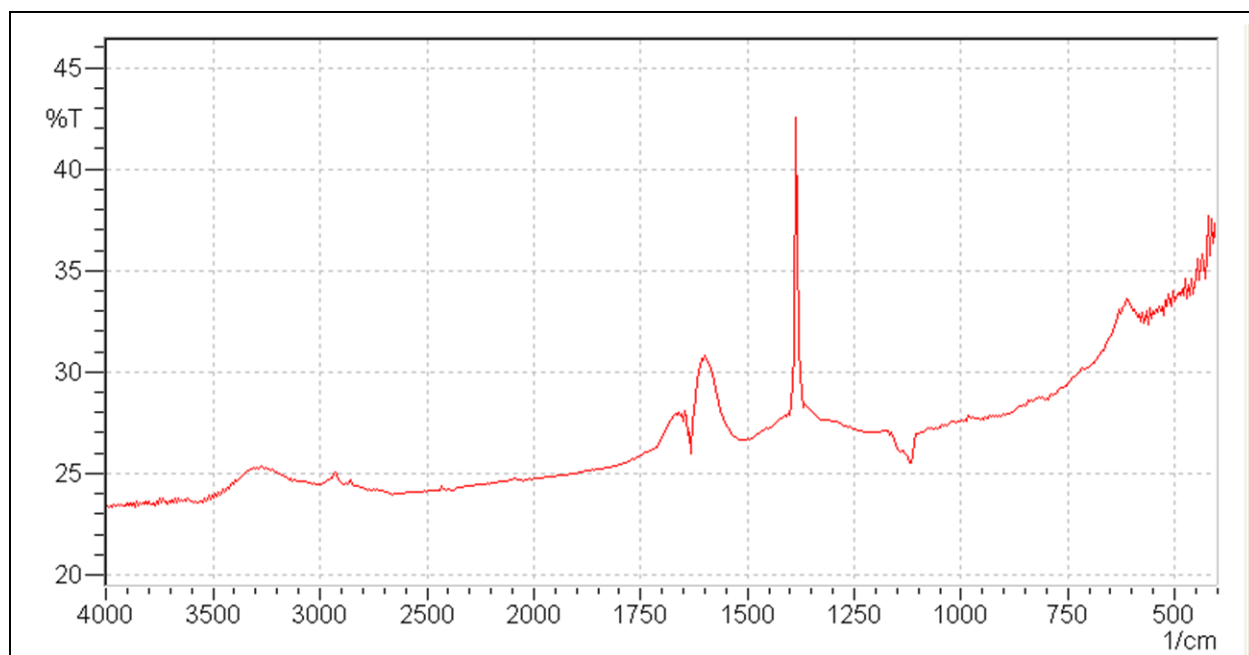
$K_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion ( $\text{mg/g h}^{-1/2}$ )

## CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

### IV.1 CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE

#### IV.1.1 Etudes des états de surface par IRTF

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure IV.1.



*Figure IV.1 : Spectre IRTF du charbon actif.*

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  $3300\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation des O–H indique la présence du groupement hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) et l'eau chimisorbée.
- la bande présente à  $1680\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation de C=O du groupement carbonyle peut indiquer la présence d'acides carboxyliques et/ou esters.
- La bande  $2820\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation de C–H aliphatiques, dans les groupes aromatiques
- Une autre bande située à  $1580\text{ cm}^{-1}$  associée au mouvement d'élongation de la liaison C=C indiquant la présence d'un cycle aromatique.



- A  $1370\text{ cm}^{-1}$  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  $580,641, 96,765,77,874,76\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations de déformation des C–H dans les dérivés benzéniques.

## IV.1.2. Indice d'iode

### IV.1.2.1. Définition

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

### IV.1.2.2. 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.1.2.3. 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.1.2.4. 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 :

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

**126.9** : la masse atomique d'iode.

**M** : la masse de l'adsorbant en (g).

Le tableau IV-1 et le graphe de la figure IV-2 ci-dessous résument la valeur d'indice d'iode pour le adsorbants.

Tableau IV-1 : Résultats de l'indice d'iode

V (ml)	16
R	0,008
D	1,038
Indice D'iode (mg/g)	853,63

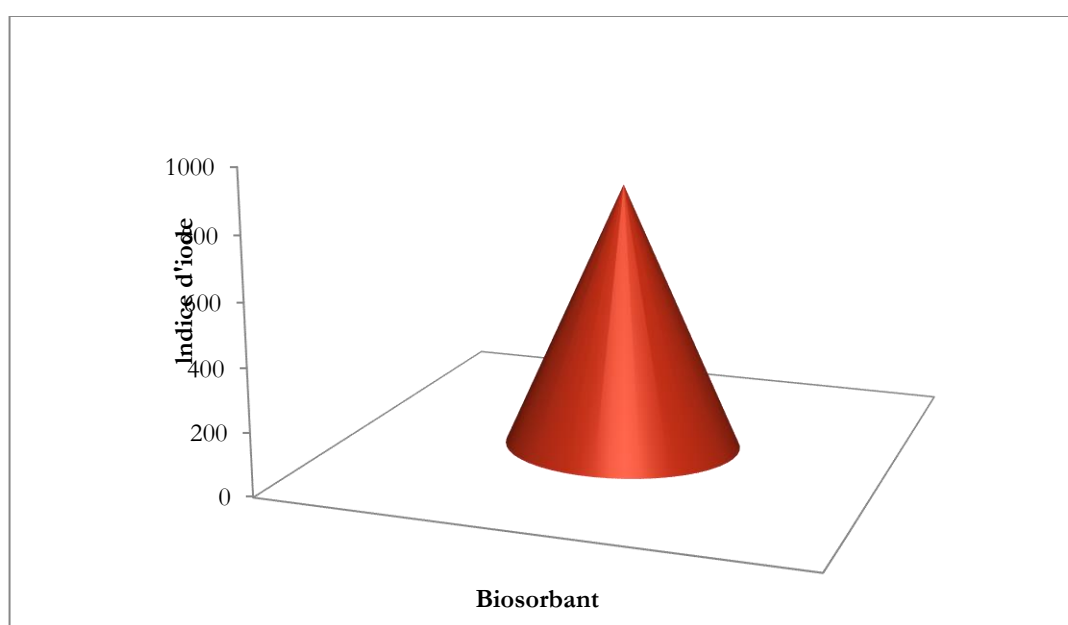


Figure IV-2 Valeur de l'indice d'iode pour adsorbant

le résultat obtenus indiquent un matériau de porosité bien développée car un bon charbon actif doit avoir un indice d'iode  $>800\text{mg/g}$ .

### IV.1.3.Masse volumique apparente

#### IV.1.3.1.Definition

La masse volumique apparente, souvent appelée improprement densité apparente, est une grandeur utilisée essentiellement avec les substances se présentant sous forme de granules, dans l'agroalimentaire, afin de rendre compte de la masse de matériau contenue dans un volume donné, comprenant le volume d'air interstitiel. De ce point de vue, la masse volumique apparente d'un même matériau granulé ou pulvérulent peut varier en fonction du mode de manutention.

### IV.1.3.2. Protocole expérimental

-on introduit une quantité de CAG dans un pycnomètre de volume  $v=50\text{cm}^3$

-on pese le pycnomètre vide ( $m_0$ ) et avec l'adsorbant ( $m_1$ )

### IV.1.3.3.Détermination la masse volumique apparente $\rho_{\text{App}}$

$$m_0=101.965 \text{ g}$$

$$m_1=133.641 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{App}}= (m_1-m_0)/v$$

$$\rho_{\text{App}}=0.633\text{g/cm}^3$$

## IV.2. CHOIX DES MOLÉCULES ÉTUDIÉES

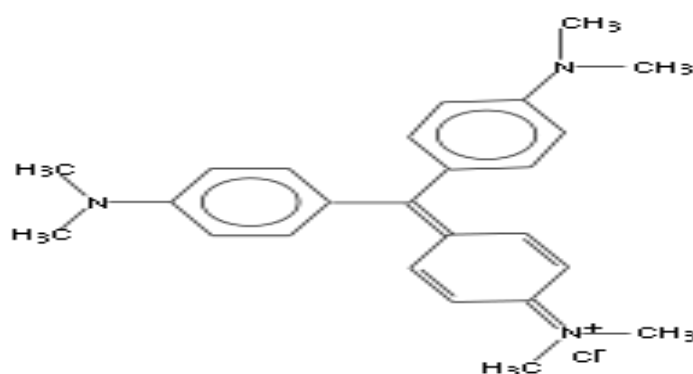
Nous avons axé notre étude sur les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes du textile. Notre choix s'est porté sur le Cristal Violet et le bleu de méthylène. L'utilisation de ces colorants a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par 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 :requis par la législation.

### IV.2.1. cristal violet

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentianeest 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	cristal violet
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> ClN <sub>3</sub>
Masse moléculaire	407 g/mol
$\lambda_{\max}$	595(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basic
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

**Figure VI.3 : Squelette de cristal violet**

### IV.2.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous.

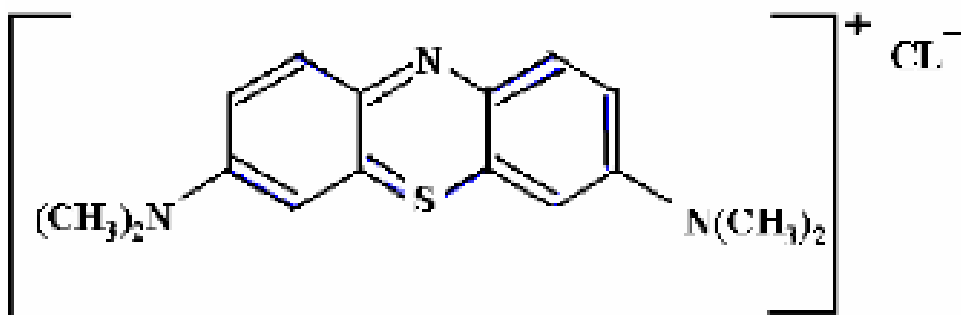
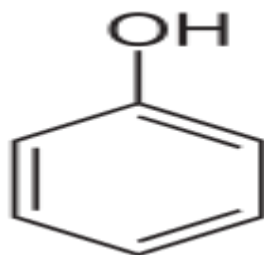


Figure IV.4 :Structure chimique du bleu de méthylène

### IV.2.3. phénols

En chimie organique, les phénols sont des composés chimiques aromatiques portant une fonction hydroxyle  $-\text{OH}$ . Les dérivés portant plusieurs fonctions hydroxyle sont appelés des polyphénols.

Certains phénols ont des fonctions biologiques importantes (défense biochimique contre les microbes et champignons chez les végétaux notamment) chez certaines espèces, mais ils sont toxiques, voire hautement toxiques pour l'homme et d'autres espèces. Quand ils sont anormalement disséminés dans l'environnement, les phénols sont des polluants de l'air, du sol ou de l'eau.



**Figure IV.5 :**Structure chimique des phénols

### IV.3. DOSAGE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

L'analyse spectrophotométrie 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 par spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiomètre 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 colorimétrie 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.

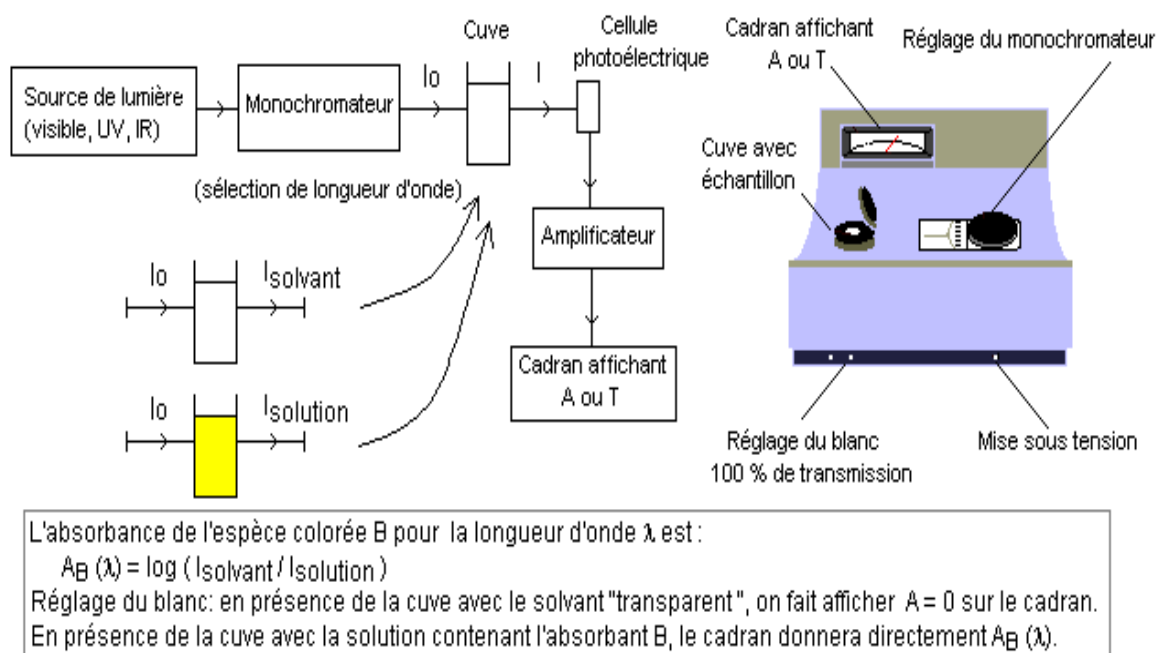


Figure IV.6 : Schéma d'un spectrophotomètre simplifié

### IV.3.1. 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.3.1.1. 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

**ε**: Coefficient d'extinction moléculaire.

**L**: Epaisseur de la cuve.

### **IV.3.2. Détermination de la courbe d'étalonnage**

#### **IV.3.2.1. Préparation des solutions mères du colorant cristal violet et le bleu de méthylène et phénol**

##### **-préparation du cristal violet**

Une solution mère a été préparée en pesant 0.5g de colorant cristal violet qu'on dissout dans une fiole de 500 ml, Puis complète avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 1000mg/l.

##### **-préparation du bleu de méthylène**

Une solution mère a été préparée en pesant 0.1g de colorant bleu de méthylène qu'on dissout dans une fiole de 1L, Puis complète avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 100mg/l.

##### **-préparation du phénol**

Une solution mère a été préparée en pesant 0.1g de colorant phénol qu'on dissout dans une fiole de 500ml, Puis complète avec de l'eau distillée, la concentration correspondante est de 100mg/l.

#### **IV.3.2.2. Préparation des solutions filles**

A partir de ces solutions « mère », des étalons avec des concentrations allant de 0,5 à 5 mg/l ont été préparés.

#### **IV.3.3. Etablissement des courbes d'étalonnage**

Avant d'établir les courbes d'étalonnage de chaque colorant par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption du

cristal violet, bleu de méthylène, phénol sont regroupés dans le tableau IV.3 et représentés graphiquement sur la figure IV.7, IV.8

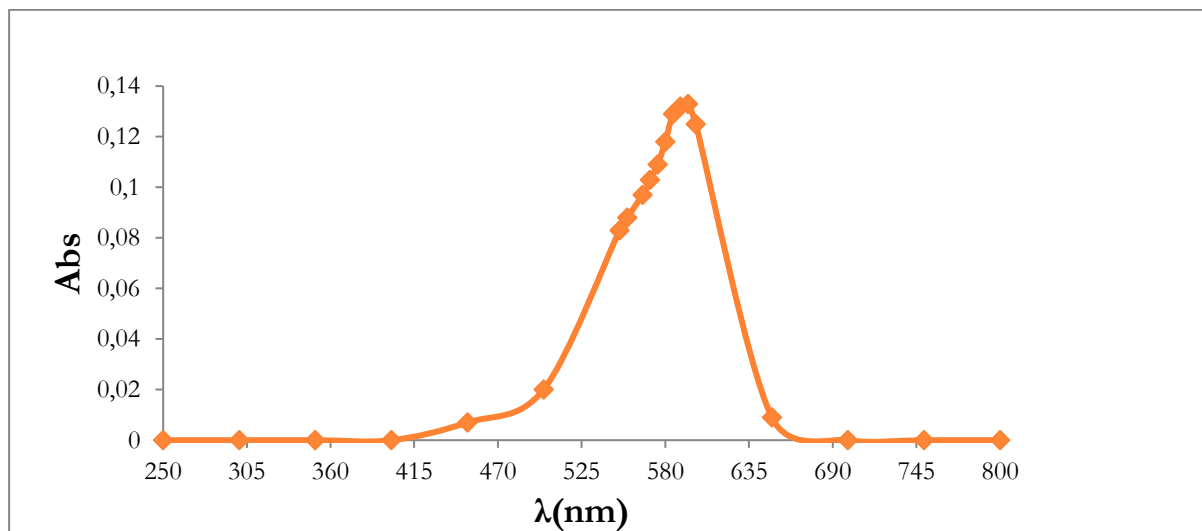


Figure IV.7 : Spectres d'absorption en UV-visible du cristal violet

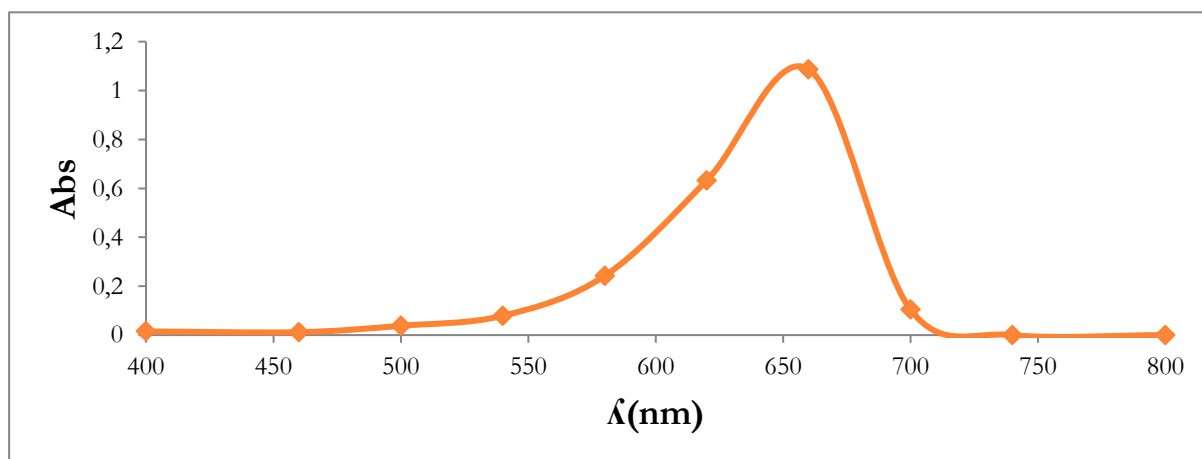


Figure IV.8 : Spectres d'absorption du bleu de méthylène

- **Tableau VI.3 :** les longueurs d'onde maximale obtenue du cristal violet et bleu de méthylène et phénol.

Les colorants	les longueurs d'ondes maximales (λ) en (nm)
Cristal violet	595nm
bleu de méthylène	665nm
phénol	270nm

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations des colorants variait entre 0 à 5 mg/L ont été préparées par une série des solutions filles de concentrations 100 mg/l pour le cristal violet et phénol et 10mg/l pour bleu de méthylène.

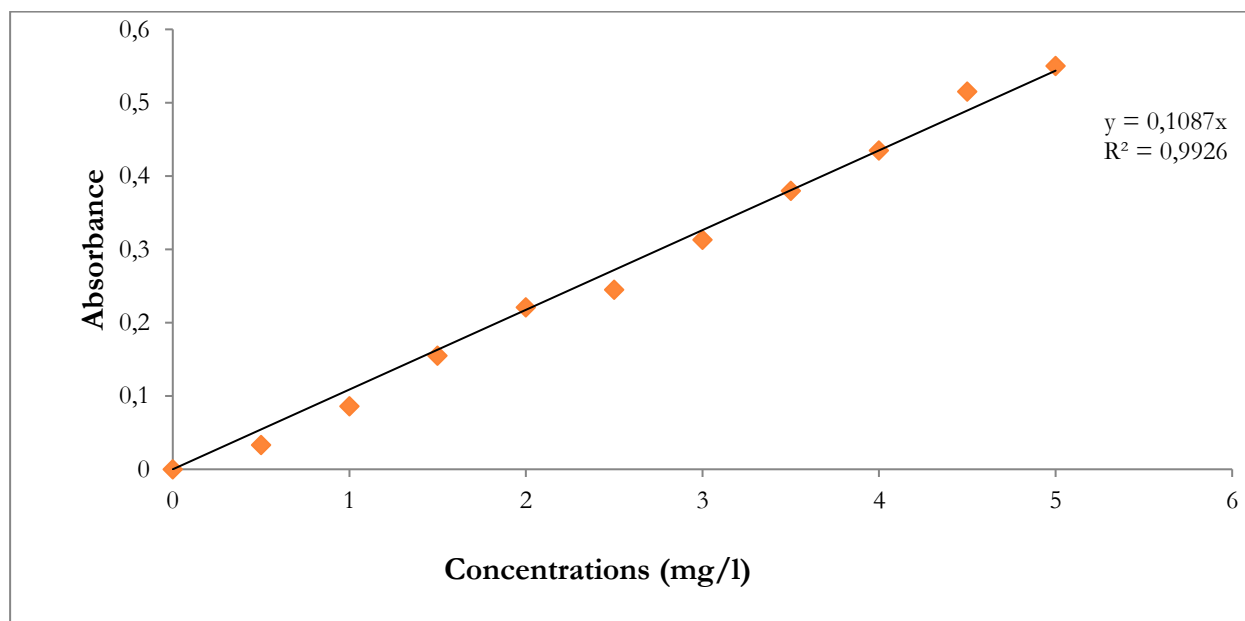
Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du cristalviolet et bleu de méthylène et phénol.

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau IV.4 et représentés graphiquement sur la figure IV.9, IV.10, IV.11

### IV.3.3.1. les Courbes d'étalonnage

**Tableau IV.4: Valeurs obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Cristal violet à ( $\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$ ), bleu de méthylène à ( $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$ ), et phénol à ( $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ )**

C0 (mg/l)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Absorbance cristal violet	0	0,033	0,086	0,149	0,221	0,25	0,313	0,38	0,435	0,515	0,55
Absorbance bleu méthylène	0	0,056	0,155	0,24	0,321	0,41	0,514	0,605	0,683	0,779	0,851
Absorbance phénol	0	0,006	0,01	0,015	0,022	0,03	0,032	0,039	0,045	0,05	0,054



**Figure IV.9 : Courbe d'étalonnage du cristal violet**

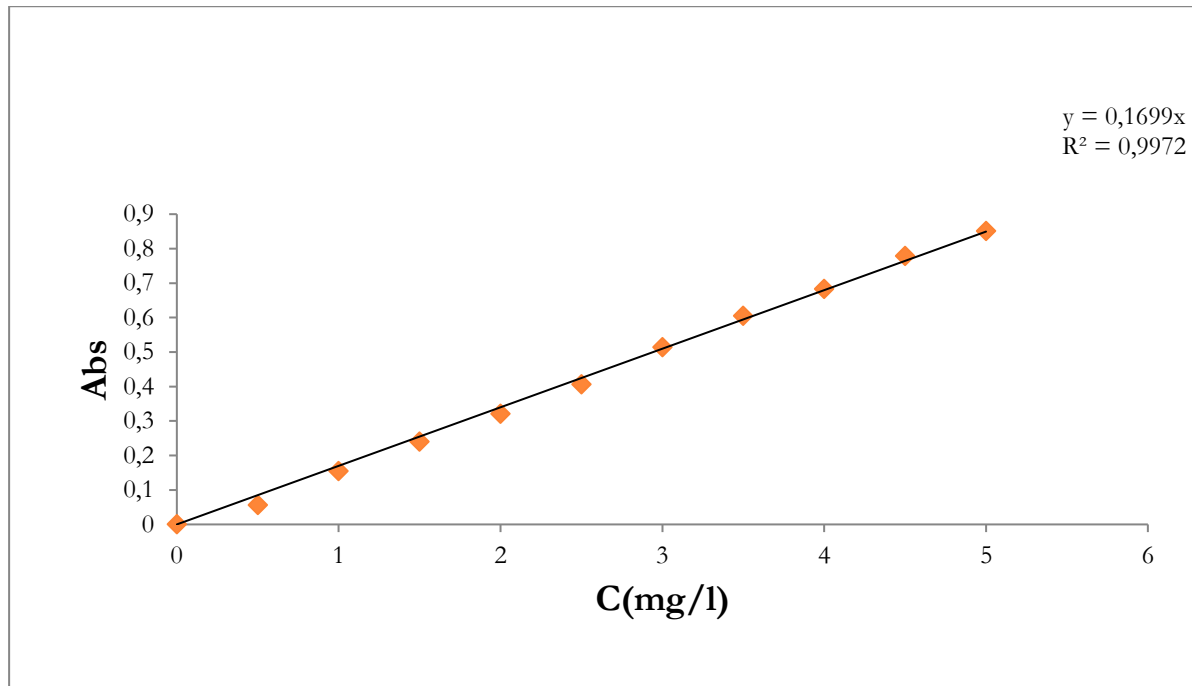


Figure IV.10 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

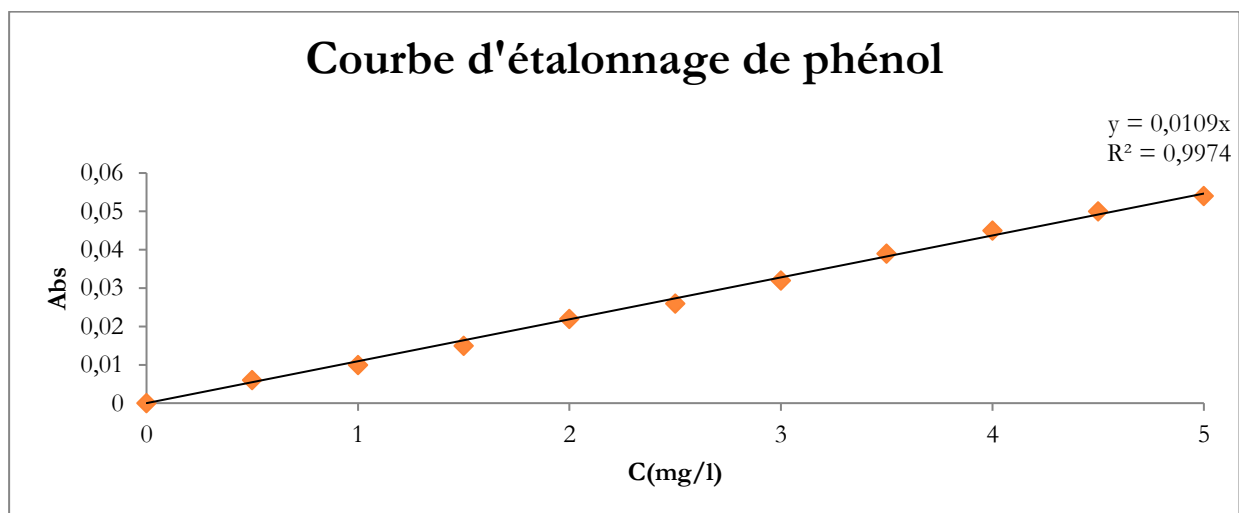


Figure IV.11 : Courbe d'étalonnage du phénol

On constate que les courbes sont des droites représentant un bon ajustement linéaire  $R^2=0.99$ . On utilise les équations de chaque courbe pour déterminer la concentration encristal violet et bleu de méthylène et phénol successivement d'une solution donnée.

Ses équations et les coefficients de détermination ( $R^2$ ) des colorants représentés sur le tableau IV.5.

**Tableau IV.5 : les équations et coefficients détermination du chaque courbe d'étalonnage**

Les colorantes	Cristal violet	Bleu de méthylène	Phénol
l'équation	$y=0,1087x$	$y=0,1699$	$y=0,0109x$
coefficient de détermination( $R^2$ )	0,9926	0,9972	0,9974

### IV.3.4. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbone 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.

#### IV.2.3.1. Préparation des solutions

##### 1) Preparation de solution A'cide acétique (0.25%)

- Verser 2,5ml d'acide acétique dans 100ml d'eau distillée et complète la solution jusqu'au trait de jauge à 1L
- Pese 1,2g de bleu de methylene, le dissoudre dans 100ml de acid acétique 50 % (**50 solutions 0.25%+50 l'eau distiller**).
- Préparer une solution 1200mg/l bleu de méthylène (100ml) en diluant avec la solution acid acétique (0.25%)
- Pipter **10.7,5.5.2,5ml** de solution de bleu de méthylène (1200mg/l).les mettre dans des fioles 100ml diluer avec acid acétique (0.25%)
- -Pese 0,1g de charbon actif. Ajouter 25ml de la solution de bleu de méthylène à 1200mg/l. Agiter pendant 30min et analyse à  $\lambda=665\text{nm}$

##### \*calcul l'indice de bleu de méthylène

$$X/m(\text{mg/g}) = ((C_0 - C_{\text{éq}}) \cdot V) / m \quad (1)$$

$$A_{\text{solution}} = 0.101$$

$$A = K \cdot C \quad (2)$$

$$C=A/K(3)$$

$$C=0.101/0.1699$$

$$C=C_{\text{éq}}=0.594\text{mg/l}$$

$$x/m(\text{mg/g})=((1200*0.594)*0.025)/0.1$$

$$x/m(\text{mg/g})=178,2\text{mg/g}$$

Les résultats montrent que le charbon actif a une capacité d'adsorption du bleu de méthylène de 178.2 mg/g qui est appréciable .

#### IV.4. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du cristal violet en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat 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 cristal violet depuis leur mise en contact jusqu'à 90 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du cristal violet 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 30min 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 30 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifuges 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 et pour la deuxième concentration représentés regroupés dans le tableau IV.6 représentés graphiquement sur la figure IV.12

Tableau IV.6 :Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du cristal violet par le charbon actif.

<b>C0 (mg/l)</b>	200	200	200	200	200	200
<b>Temps (min)</b>	30	45	60	90	120	180
<b>abs</b>	0,305	0,268	0,234	0,224	0,221	0,156
<b>Céq (mg/l)</b>	69,954	61,468	53,670	51,376	50,688	35,780
<b>Taux d'élimination %</b>	65,023	69,266	73,165	74,312	74,656	82,110

<b>C0 (mg/l)</b>	100	100	100	100	100	100
<b>Temps (min)</b>	30	45	60	90	120	180
<b>abs</b>	0,073	0,071	0,045	0,044	0,041	0,033
<b>Céq (mg/l)</b>	16,743	16,284	10,321	10,092	9,404	7,569
<b>Taux d'élimination %</b>	83,257	83,716	89,679	89,908	90,596	92,431

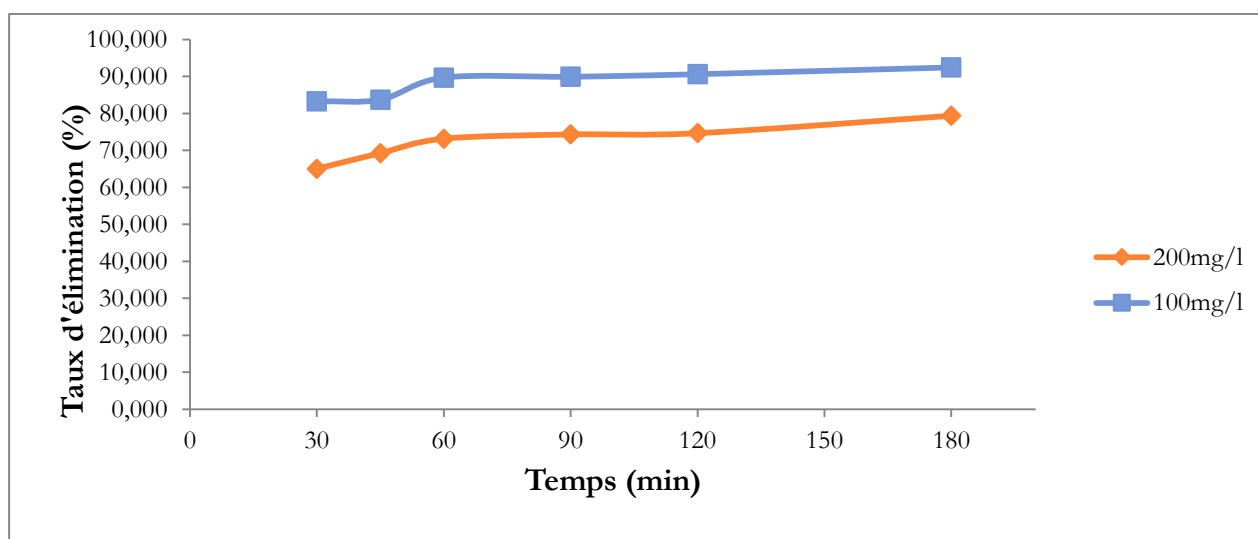


Figure IV.12 : Taux d'élimination du cristal violet en fonction du temps

La figureIV.12 montre les résultats obtenus d'adsorption du cristalviolet par le charbon actif. 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 90minpour cristal violet.

#### IV.5. Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption

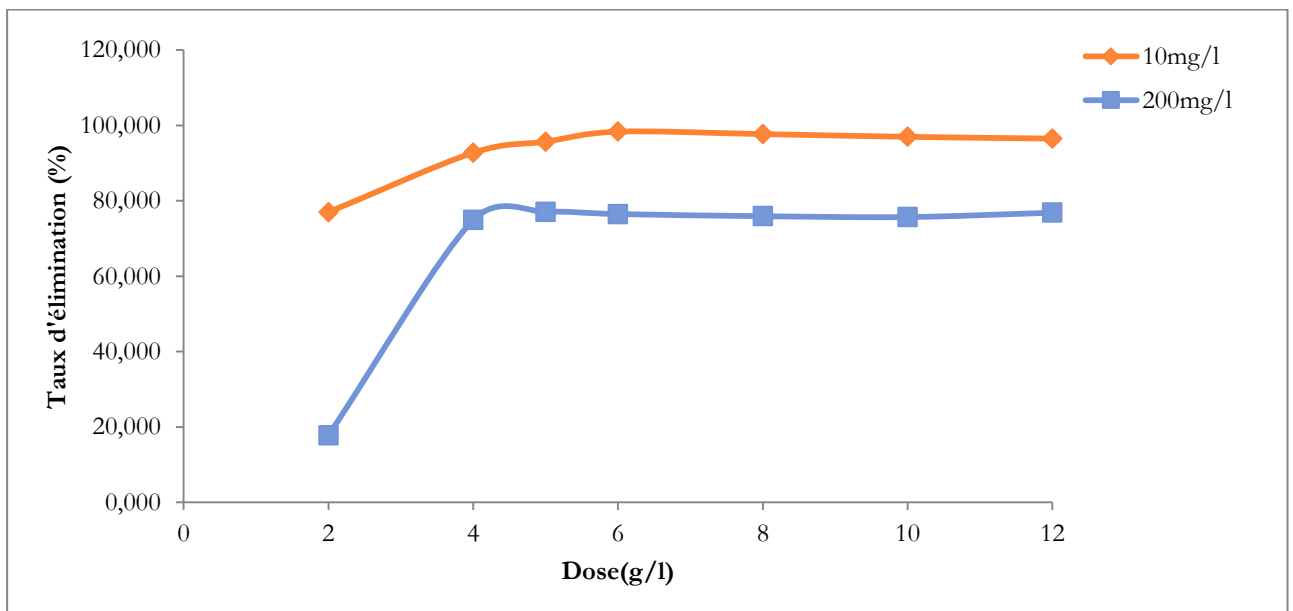
Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution et de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 16 g/L pendant un temps déterminé préalablement(90min) pour Cristal violet. Pour confirmerl'effet de la dose, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus pour la première concentration et pour la deuxième concentration représentés sont regroupés dans le tableau IV.7 représentés graphiquement sur la figureIV.13

**Tableau IV.7 : Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Cristalviolet par le charbon actif**

<b>C0 (mg/l)</b>	10	10	10	10	10	10	10
<b>m(g)</b>	0,05	0,1	0,125	0,15	0,2	0,25	0,3
<b>Dose (g/l)</b>	2	4	5	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,251	0,079	0,047	0,037	0,033	0,025	0,017
<b>Céq</b>	2,303	0,725	0,431	0,339	0,303	0,229	0,156
<b>Taux d'élimination (%)</b>	76,972	92,752	95,688	96,606	96,972	97,706	98,440



<b>C0 (mg/l)</b>	200	200	200	200	200	200	200
<b>m(g)</b>	0,05	0,1	0,125	0,150	0,2	0,250	0,3
<b>Dose (g/l)</b>	2	4	5	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,717	0,312	0,25	0,219	0,21	0,212	0,205
<b>Céq</b>	164,450	71,560	57,339	50,229	48,165	48,624	47,018
<b>Taux d'élimination(%)</b>	17,775	64,220	71,330	74,885	75,917	75,688	76,491



**Figure IV.13 : Taux d'élimination du cristal violet fonction de la dose**

La figureIV.13montre 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 6g/L pour cristal violet.

#### IV.6. Influence du pH sur l'adsorption du Cristalviolet

PH signifie le potentiel d'hydrogène. C'est la mesure qui nous permet de déterminer si une solution est acide ou alcaline. le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorbant dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur du PH. .

##### *-Mode opératoire*

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de violet de cristal concentrations (10mg/l, 50mg/l), auquel on a ajouté une masse de 0.150g des charbons actifs granulés, ont été étudiées Trois gammes de pH pour l'adsorption du violet de cristal, une gamme de pH acide de 2, 4 et 6 et qui sont le pH de la solution du violet de cristal successivement, une gamme de pH basique de 8, 10, 12 et finalement le pH neutre.

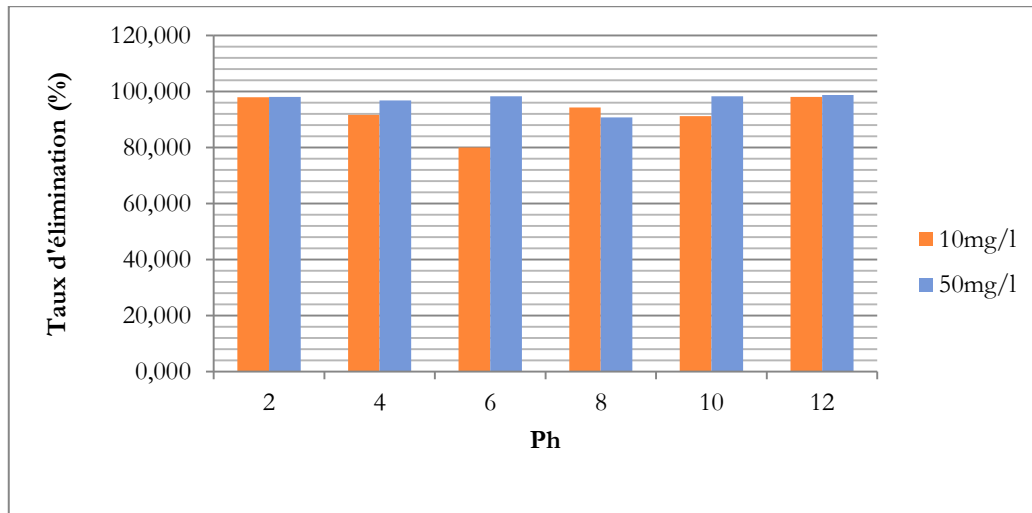
Le mélange est agité pendant une 90 min, puis la suspension est séparée par centrifugation. La concentration résiduelle en violet de cristal est déterminée par spectrophotométrie à la longueur d'onde 595 nm

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Cristalviolet fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.8 et représentés graphiquement dans la figure IV.14.

**Tableau IV.8: Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption de cristal violet**  
( $C_0=500\text{mg/L}$ )

<b>C0 (mg/l)</b>	10	10	10	10	10	10
<b>PH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,022	0,09	0,217	0,062	0,096	0,021
<b>Céq (mg/l)</b>	0,202	0,826	1,991	0,569	0,881	0,193
<b>Taux élimination(%)</b>	97,982	91,743	80,092	94,312	91,193	98,073

<b>C0 (mg/l)</b>	50	50	50	50	50	50
<b>PH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,101	0,173	0,09	0,504	0,094	0,069
<b>Céq (mg/l)</b>	0,927	1,587	0,826	4,624	0,862	0,633
<b>Taux d'élimination(%)</b>	98,147	96,826	98,349	90,752	98,275	98,734



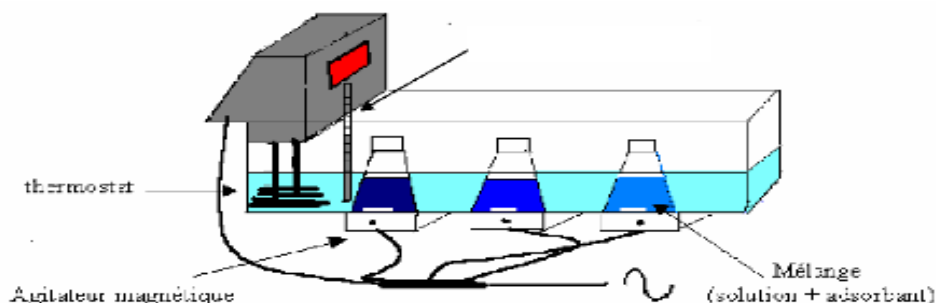
**Figure IV.14. Taux d'élimination du Cristal Violet (10mg/l, 50 mg/l) en fonction du pH**

D'après le graphe, on peut observer que la capacité d'adsorption du cristal violet la plus élevée correspond à  $\text{pH}=6$  ; ce  $\text{pH}$  que va être utilisé pour l'isotherme d'adsorption.

#### IV.7. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Cristal violet

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant **Cristal violet**.

Des flacons contenant 25 ml de solution de cristal violet de concentration (50mg/l, 100mg/l), ajustée à  $\text{pH}=6$ , puis y sont introduits 0,150g de charbon actif granulé. Les flacons sont placés successivement à des températures 25°, 30° et 40° C dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température, les flacons sont agités pendant une heure et demi puis centrifugés et analysés par spectrophotométrie.



**Schéma1: Dispositif expérimental de l'adsorption en régime statique.**

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau. IV.9

Tableau IV.9: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du cristal violet

<b>C0(mg/l)</b>	50	50	50
<b>T(k)</b>	298	303	313
<b>1/T</b>	0,00336	0,00330	0,00319
<b>Abs</b>	0,985	0,075	0,021
<b>Céq</b>	9,0367	0,6881	0,1927
<b>C0-Céq</b>	40,9633	49,3119	49,8073
<b>Kd</b>	4,533	71,667	258,524
<b>Ln kd</b>	1,511	4,272	5,555
<b>Taux d'élimination (%)</b>	81,927	98,624	99,615

<b>C0(mg/l)</b>	100	100	100
<b>T(k)</b>	298	303	313
<b>1/T</b>	0,00336	0,00330	0,00319
<b>Abs</b>	0,272	0,137	0,105
<b>Céq</b>	2,4954	1,2569	0,9633
<b>C0-Céq</b>	97,5046	98,7431	99,0367
<b>Kd</b>	39,074	78,562	102,810
<b>Ln kd</b>	3,665	4,364	4,633
<b>Taux d'élimination (%)</b>	97,505	98,743	99,037

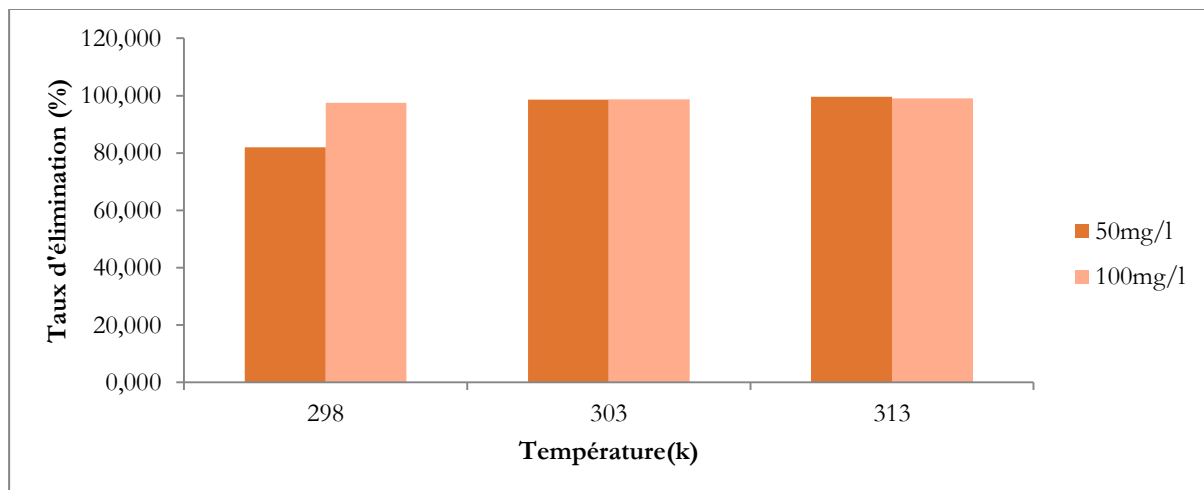


Figure IV.15. Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet

La figure IV.15 montre que le taux d'élimination du colorant cristal violet le plus élevé correspond à la température de 40°C pour les deux concentrations.

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  $K_d$ .

#### IV.7.1. Paramètres thermodynamique d'adsorption du cristal violet

Tableau IV.10. : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Cristal Violet ( $C=50\text{mg/l}$ ,  $100\text{mg/l}$ )

Adsorbat	Concentration (mg/L)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)
		298K	303K	313K		
cristal violet	50	-3,742	-10,757	-14,449	194,737	0,671
cristal violet	100	-9,076	-10,988	-12,051	46,195	0,187

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.

#### IV.8. ISOTHERME D'ADSORPTION DU cristal violet

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique de représentative de l'équilibre en thermodynamique entre adsorbant, adsorbant. Elle caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant  $x/m$  (exprimée mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution  $C_{\text{éq}}$  (exprimée en mg/l).

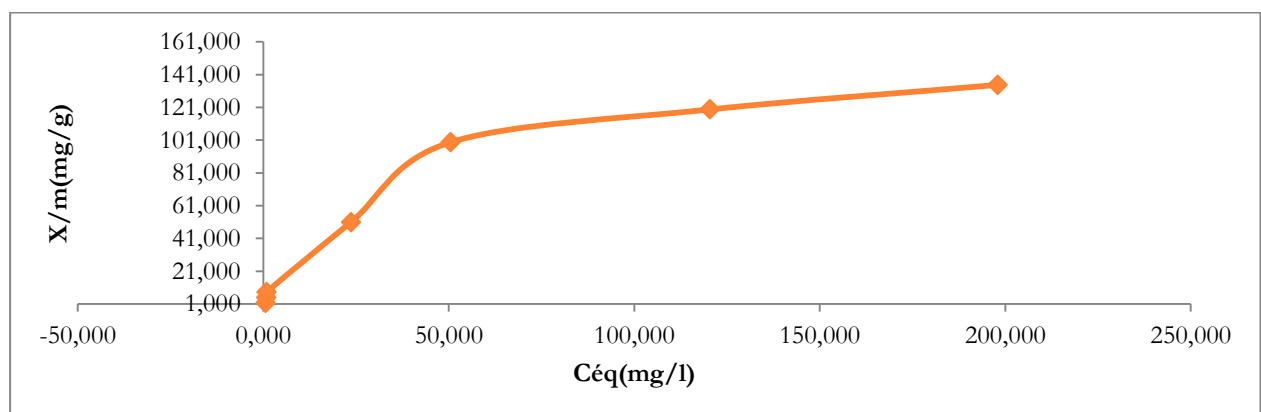
##### **-Mode opératoire :**

Dans une série de béchers contenant 25 ml de solution de concentration de 10 à 400mg/l, y ont été introduit 0,150g de charbon actifs granulés. L'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifugée et analyse.

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau IV.11 et représentées graphiquement sur les figures : IV-16, IV-17, IV-18.

**Tableau IV-11 : Résultats d'isotherme d'adsorption du cristal violet**

<b>C<sub>0</sub>(mg/l)</b>	10	30	50	100	200	300	400
<b>Abs</b>	0,069	0,089	0,096	0,103	0,220	0,525	0,863
<b>F,D</b>	1	1	1	25	25	10	30
<b>C<sub>éq</sub>(mg/l)</b>	0,633	0,817	0,881	23,624	50,459	0,069	0,089
<b>x/m(mg/g)</b>	1,561	4,864	8,187	50,917	99,694	119,725	134,709
<b>C<sub>éq</sub>/(x/m)</b>	0,405	0,168	0,108	0,464	0,506	1,006	1,469
<b>Ln(C<sub>éq</sub>)</b>	-0,457	-0,203	-0,127	3,162	3,921	4,791	5,288
<b>Ln(x/m)</b>	0,445	1,582	2,102	3,930	4,602	4,785	4,903
<b>Ln((C<sub>éq</sub>)/(X/m))</b>	-0,903	-1,785	-2,229	-0,768	-0,681	0,006	0,385



**Figure IV.16 : Isotherme d'adsorption du cristal violet**

- Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont représentés sur les figures IV.17 et IV.18 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  $n$ .

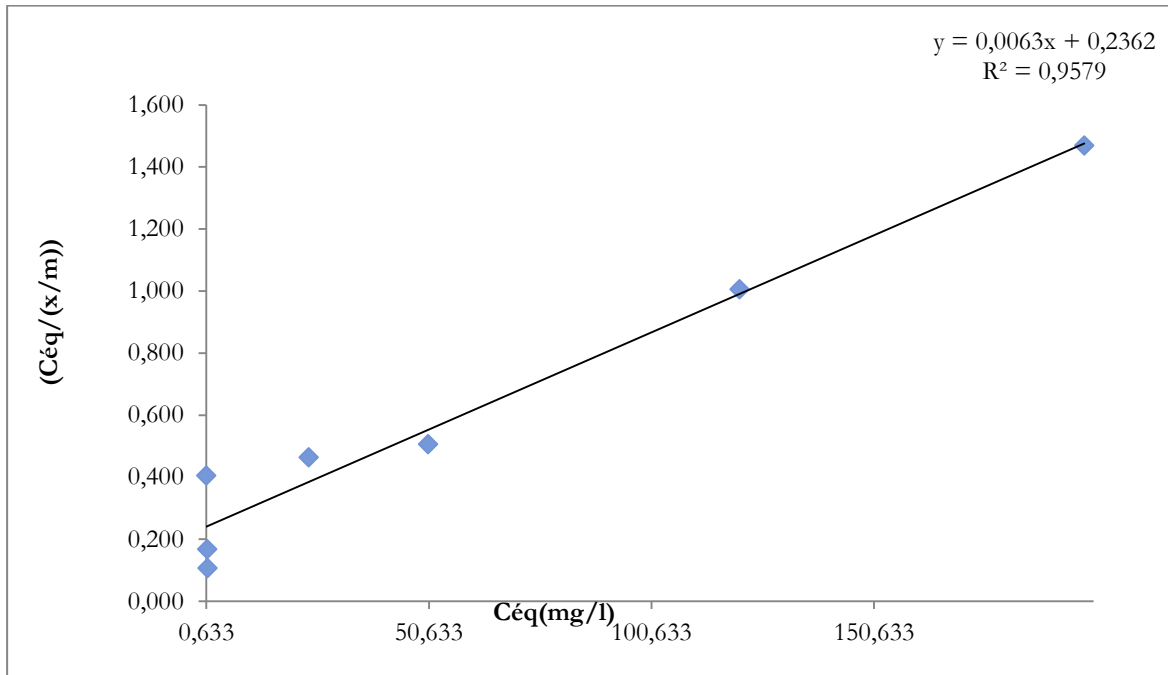


Figure VI.17 : Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du cristal violet

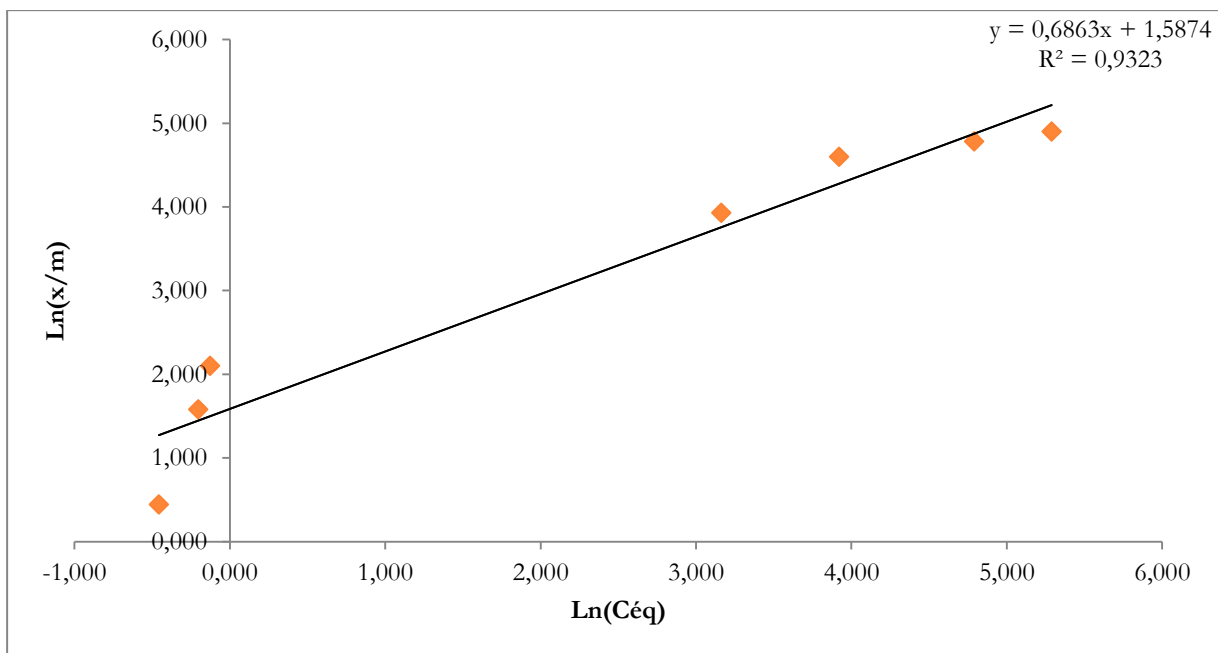


Figure VI.18 : Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du cristal violet

- La capacité d'adsorption du Cristal violet par l'adsorbant augmente remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc la formation de la monocouche.

La linéarité de la droite de la **VI-17** avec un coefficient de régression  $R^2=0,9579$  montre que le système étudié suit le modèle de Langmuir.

La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption ainsi que la constante  $k$  pour l'adsorbant étudiés sont: **1581,7 mg/g** et **0,0266 L/mg**.

**Tableau IV.12: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de cristal violet.**

Cristal violet			
Equation de Langmuir	$Y=0,0063x+0,2362$	Equation de Freundlich	$y = 0,6863 x+1,5874$
b (mg/g)	158,730	n	1,457
K (L/mg)	0,02667	K	38,672
$R^2$	0,9579	$R^2$	0,9323

Les résultats de la modélisation sont en accord avec le modèle de Langmuir et dans une moindre mesure de Freundlich.

#### **iv.9. Isotherme d'adsorption du phénol**

##### **- Mode opératoire**

Dans une série de béchers contenant 25 ml de solution de concentration entre 10 et 100 mg/l, y ont été introduits 0,150 g de charbon actifs granulés. L'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé, puis centrifugé et analysé.

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau IV.13 et représentées graphiquement sur les figures : IV- 19, IV-20, IV-21.



Tableau IV-13 : Résultats obtenue d'isotherme d'adsorption du phénol.

<b>C0(mg/l)</b>	10	20	30	50	80	100
<b>Abs</b>	0,009	0,012	0,015	0,024	0,039	0,053
<b>F.D</b>	1	1	1	1	1	1
<b>Céq(mg/l)</b>	0,826	1,101	1,376	2,202	3,578	4,862
<b>x/m(mg/g)</b>	6,116	12,599	19,083	31,865	50,948	63,425
<b>Céq/(x/m)</b>	0,135	0,087	0,072	0,069	0,070	0,077
<b>Ln(Céq)</b>	-0,192	0,096	0,319	0,789	1,275	1,582
<b>Ln(x/m)</b>	1,811	2,534	2,949	3,462	3,931	4,150
<b>Ln((Céq)/(X/m))</b>	-2,002	-2,438	-2,629	-2,672	-2,656	-2,568

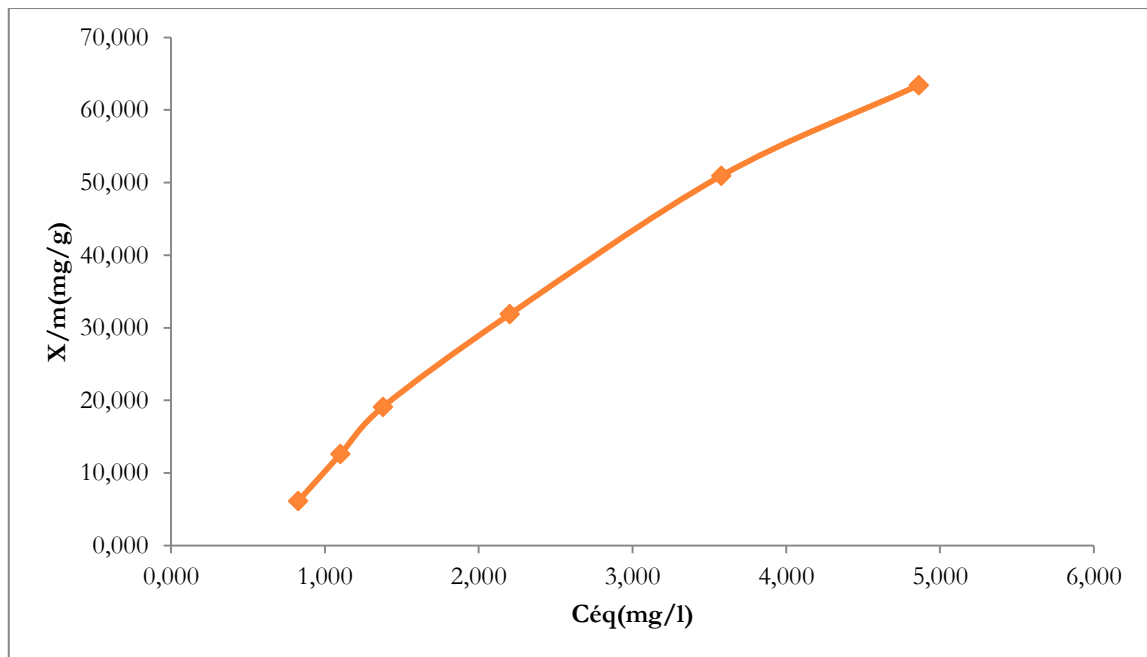


Figure IV. 19 : Isotherme d'adsorption du phénol.

- Les modèles de Langmuir et de Freundlich sont représentés sur les figures IV.17 et IV.18 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  $n$ .

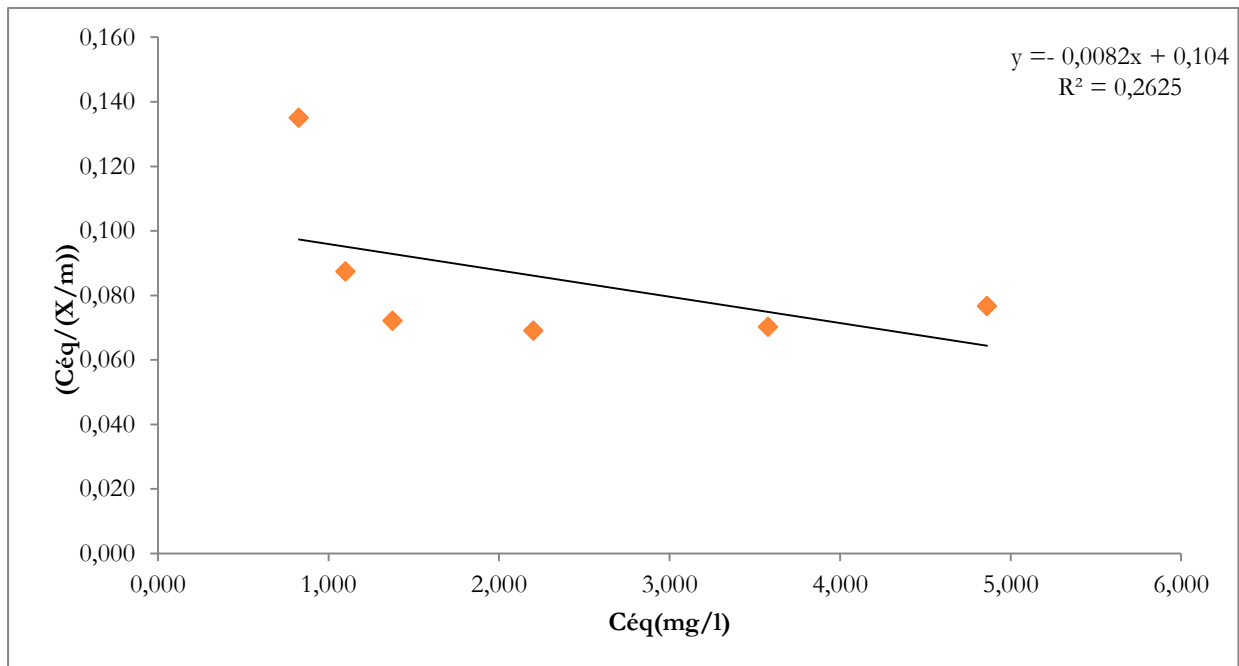


Figure IV.20 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du phénol.

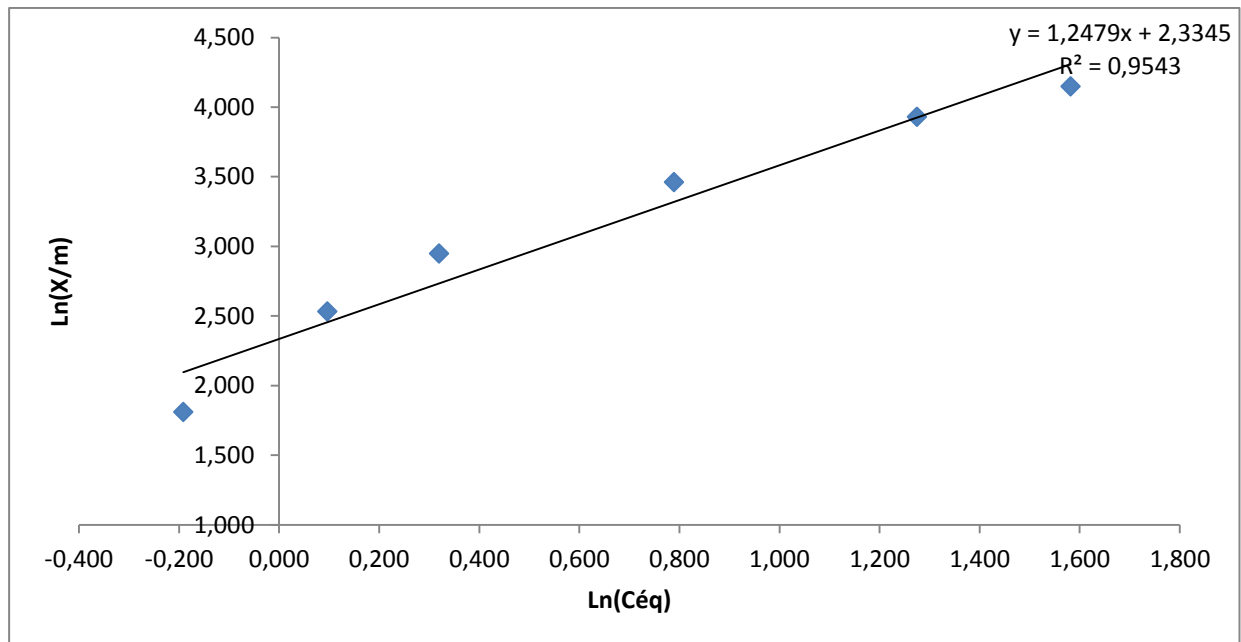


Figure IV.21: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du phénol.

Tableau IV.14: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de phénol.

	phénol		
Equation de Langmuir	$Y = -0,0082x + 0,104$	Equation de Freundlich	$y = 1,2479x + 2,3345$
<b>b (mg/g)</b>	-	<b>n</b>	0,8013
<b>K (L/mg)</b>	-	<b>K</b>	216,0230
<b>R<sup>2</sup></b>	0,2625	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9543

Les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Freundlich et non pas de Langmuir qui ne convient pas.+-

#### IV.10 CINETIQUE D'ADSORPTION DU CRISTAL VIOLET

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

Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique de deux modèles de cinétique pour l'élimination du cristal violet par le charbon actif.

##### *-Mode opératoire*

Dans une série de béchers nous avons introduit 25ml de solution de cristal violet, ajusté au pH optimale de 6 et nous avons ajusté 0,150g de charbon actifs. l'ensemble est agité pendant un temps déterminé préalablement (90min), puis centrifugé et analysé.

Les valeurs de cette étude sont récapitulées dans le tableau IV.15 et représentées graphiquement sur les figures : IV- 22, IV-23, IV-24

Tableau IV-15: Résultats obtenus de cinétique du cristal violet

<b>C0 (mg/l)</b>	100	100	100	100	100	100
<b>T (min)</b>	15	30	45	60	75	90
<b>Abs</b>	0,5	0,351	0,28	0,2	0,15	0,09
<b>Céq (mg/l)</b>	91,743	64,404	51,376	36,697	27,523	16,514
<b>Qt</b>	1,376	5,933	8,104	10,550	12,080	13,914
<b>Ln (Qe-Qt)</b>	2,529	2,077	1,760	1,213	0,607	0,000
<b>t/Qt</b>	10,900	5,057	5,553	5,687	6,209	6,468
<b>t<sup>^</sup> (1/2)</b>	3,873	5,477	6,708	7,746	8,660	9,487

<b>C0</b>	50	50	50	50	50	50
<b>T (min)</b>	15	30	45	60	75	90
<b>Abs</b>	0,115	0,127	0,06	0,049	0,035	0,021
<b>Céq</b>	26,376	29,128	13,761	11,239	8,028	4,817
<b>Qt</b>	3,937	3,479	6,040	6,460	6,995	7,531
<b>Ln (Qe-Qt)</b>	1,279	1,399	0,399	0,068	-0,625	0
<b>t/Qt</b>	3,810	8,624	7,451	9,288	10,721	11,951
<b>t<sup>^</sup> (1/2)</b>	3,873	5,477	6,708	7,746	8,660	9,487

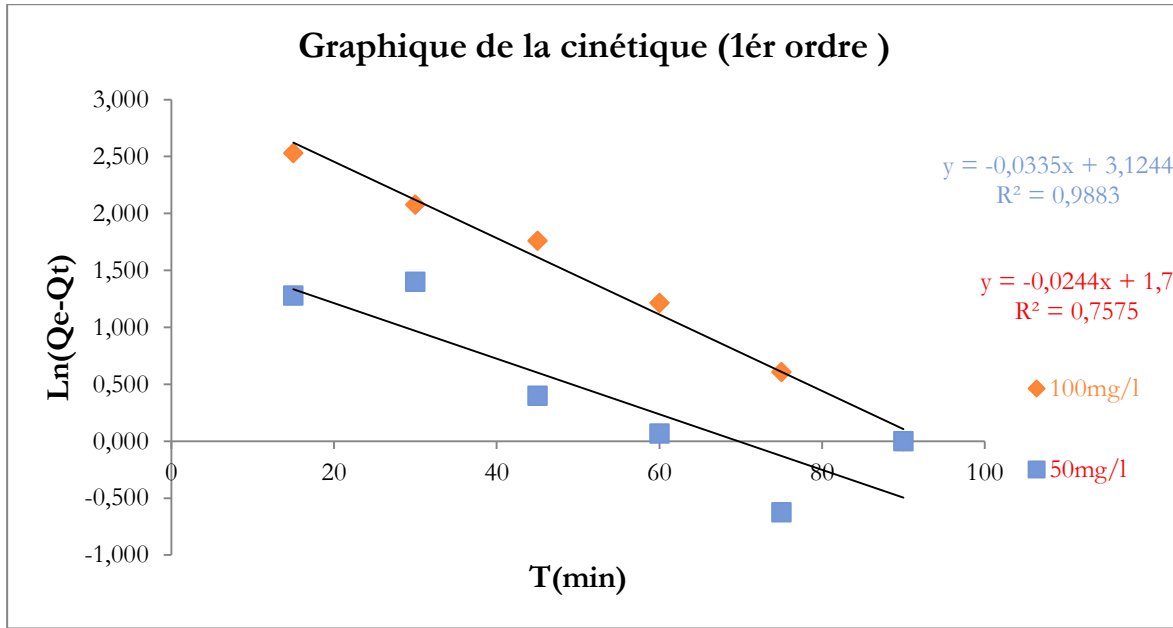


Figure IV.22 : Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination cristal violet par le charbon actif

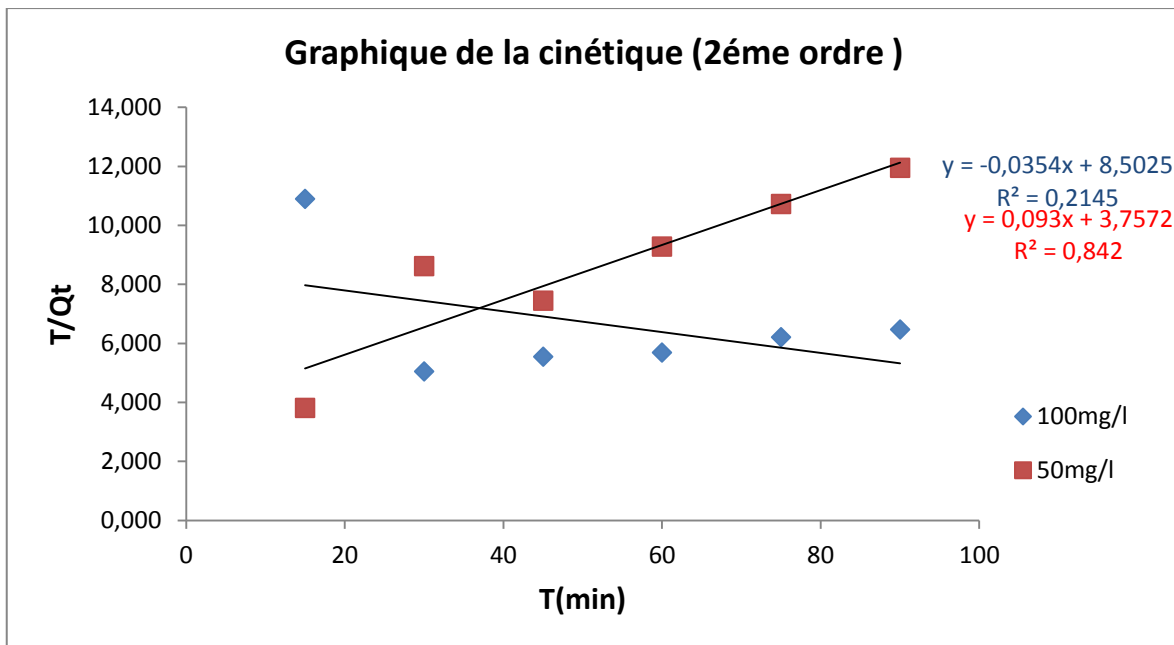


Figure VI.23 : Courbe cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination cristal violet par le charbon actif.

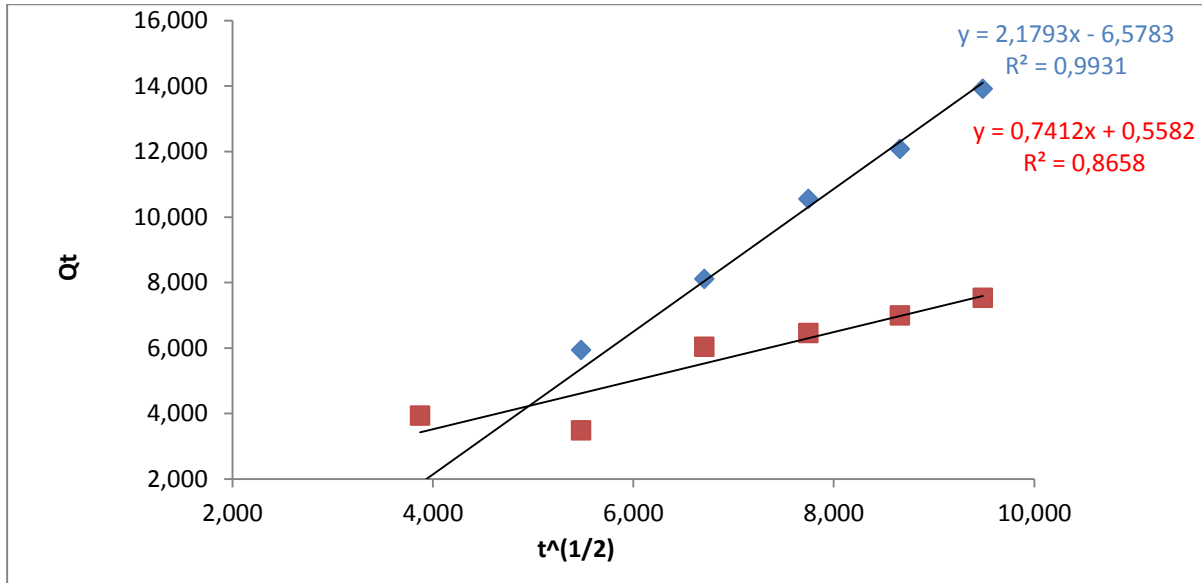


Figure IV.24 : Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination cristal violet par le charbon actif

Tableau VI.16 : Résultats de cinétique d'adsorption du cristal violet par le charbon actif

C0 (mg/l)		50	100
Q <sub>exp</sub> (mg/g)		7,531	13,914
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	Q <sub>e</sub> (calcl) (mg/g)	50,1187	1331,6803
	K <sub>1</sub>	0.05619	0,07715
	R <sup>2</sup>	0.7575	0.9883
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	Q <sub>e</sub> (calc) (mg/g)	10,7526	-28,2485
	K <sub>2</sub> (g/mg. min)	0,0023	0,000147
	R <sup>2</sup>	0,842	0,2145
Diffusion intraparticulaire	K <sub>int</sub> (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0,7412	2,1793
	C	6,5783	0,5582
	R <sup>2</sup>	0,8658	0,9931

D'après ces résultats on remarque que l'application du modèle de pseudo 2<sup>ème</sup> ordre pour l'adsorption de cristalviolet donne des coefficients de détermination ( $R^2$ ) bas et la quantité fixée par gramm. de l'adsorbant à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement. Donc l'adsorption du violet de cristal par l'adsorbant étudié n'est pas un processus de pseudo de 2<sup>ème</sup> ordre ; par contre les coefficients de détermination ( $R^2$ ) du pseudo 1<sup>er</sup> ordre sont élevées et varient de **0,75** à **0,98**. On peut conclure que l'adsorbant suit bien le modèle du 1<sup>er</sup> ordre pour les deux concentrations .

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 cristal violet. 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  $K_{im}$  et  $C$  sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre  $C$  est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

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 Violet de Cristal. Cette étude a montré que le charbon actif commercial est capable d'adsorber efficacement ces substances.

L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de un colorant 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 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. Mais dans le cas des isothermes d'adsorption du phénol par le charbon actif présente une allure classique de type II. Et les résultats de la modélisation sont parfaitement en accord avec le modèle de Freundlich et non pas de Langmuir. Pour la première isotherme du violet de cristal l'adsorption semble être de type monomoléculaire et donc la surface du charbon actif est saturée lors du remplissage de la monocouche et pour la deuxième isotherme de phénol le modèle empirique de Freundlich est basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.



L'étude cinétique a montré que les réactions d'adsorption de un colorant sont de pseudo première ordre, et l'existence d'une étape limitante de diffusion intraparticulaire.

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.

- [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 Sc.*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 Mostaganem. (2009) .
- [23] - Terzyk, (2003).
- [24]. Bansal, R. C., Donnet, J. B., Stockly, F. dans “Active Carbon”, Ed. Marcel Dekker New York, (1988).
- [25] DEGREMENT, "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] Devong, G. J., U. S. Patent 3, 886, 088, May 27, (1975)
- [30] Katori, K., Nagai, H. and Shiki, Z., U. S. Patent 4, 045, 368, Aug. 30, (1977)
- [31] 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
- [32] Aksas Hamouche, Etude Cinétique et Thermodynamique de L'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, université m'Hamed bougara boumerdes, Alger, 2012-2013.
- [33] Noll, K. E., Gouranis, V., Hou, W., "Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA (1992)
- [34] D.M. Young, D. Maridassoug, Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson, (1982).
- [35] Slejko, F.L.(1985). Adsorption Technology, Marcel Dekker, New York.
- [36] 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).
- [37] 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).
- [38] Hicham El Bakouri. Development 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.

- [39] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [40] Y.S.HO, G. Mc Kay, Chem. Eng.J.70 (1998) 115-124.
- [41] Y.S.HO, G. Mc Kay, Process Biochem.34 (1999) 451-465.
- [42] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).
- [43] Acemioglu, J. Colloid Interface Sce.274 (2004) 371-379.
- [44] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).

Tableau1 : Etude de l'indice diode sur l'adsorption du cristal violet par le charbon actif

V (ml)	16
R	0,008
D	1,038
Indice D'iode (mg/g)	853,63

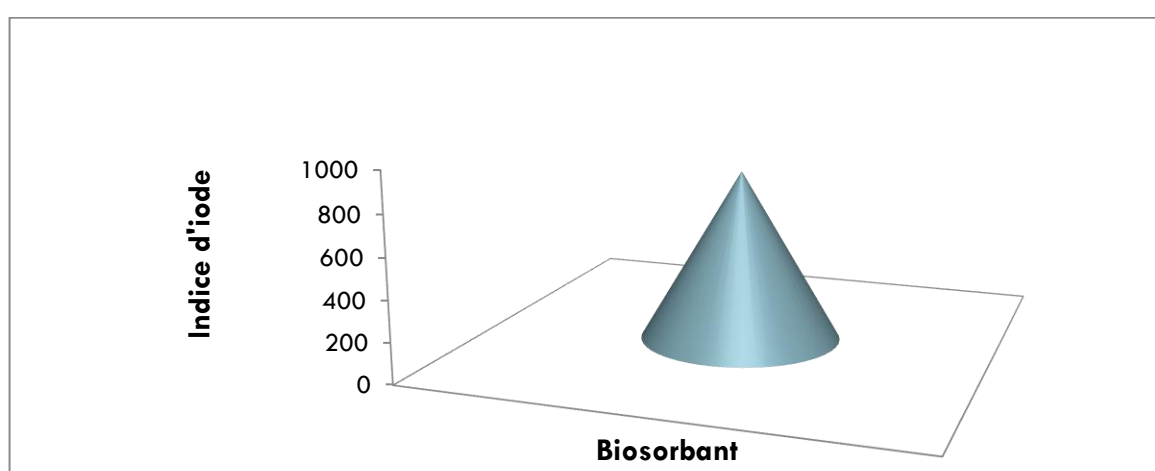


Figure 1 : Valeur de l'indice d'iode pour adsorbant

Tableau 2 : valeur obtenues pour l'établissement de la courbe d'étalonnage du Cristal violet à ( $\lambda_{max} = 595 \text{ nm}$ ), bleu de méthylène à ( $\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$ ), et phénol à ( $\lambda_{max} = 595 \text{ nm}$ )

C0 (mg/l)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Absorbance cristal violet	0	0,033	0,086	0,149	0,221	0,25	0,313	0,38	0,435	0,515	0,55
Absorbance bleu méthylène	0	0,056	0,155	0,24	0,321	0,41	0,514	0,605	0,683	0,779	0,851
Absorbance phénol	0	0,006	0,01	0,015	0,022	0,03	0,032	0,039	0,045	0,05	0,054

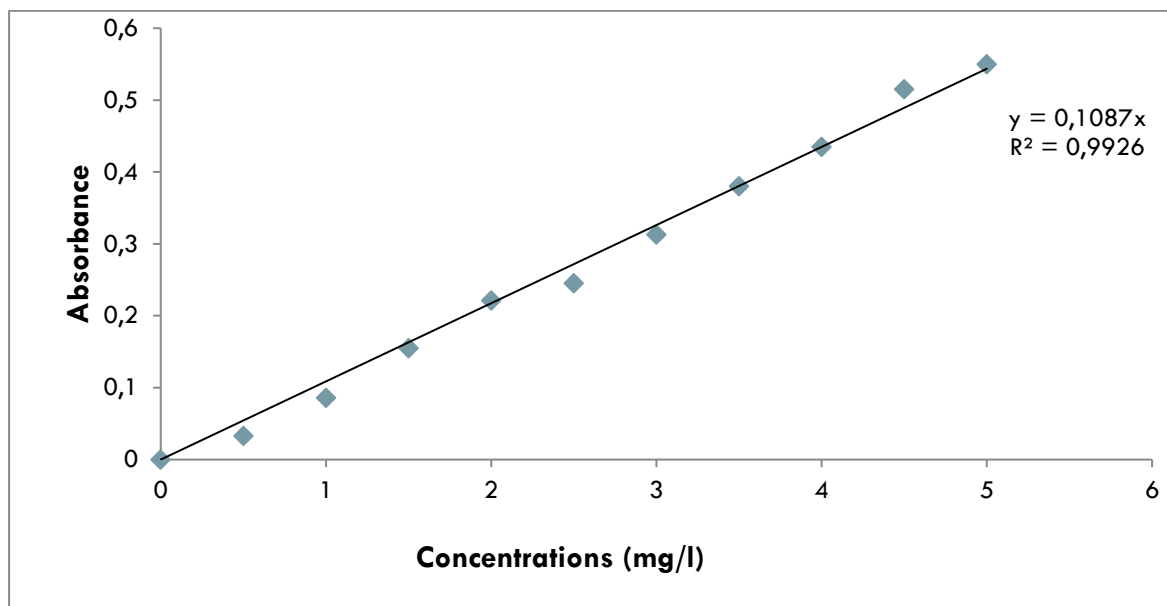


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du cristal violet

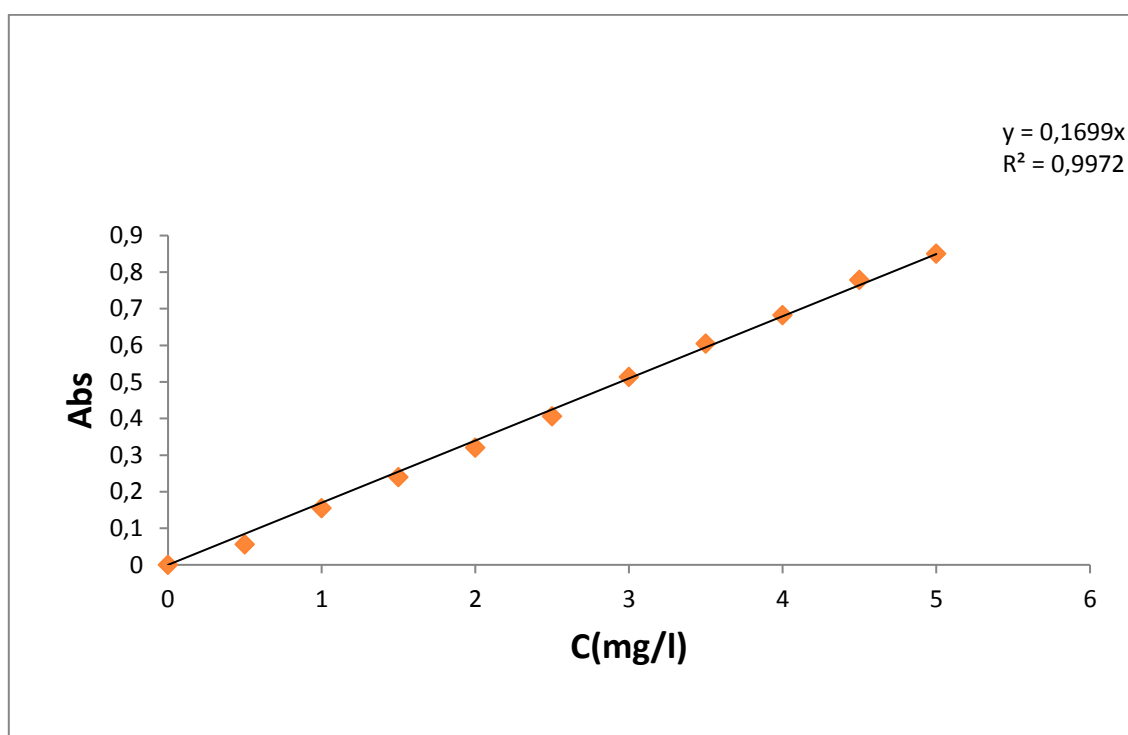


Figure3: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

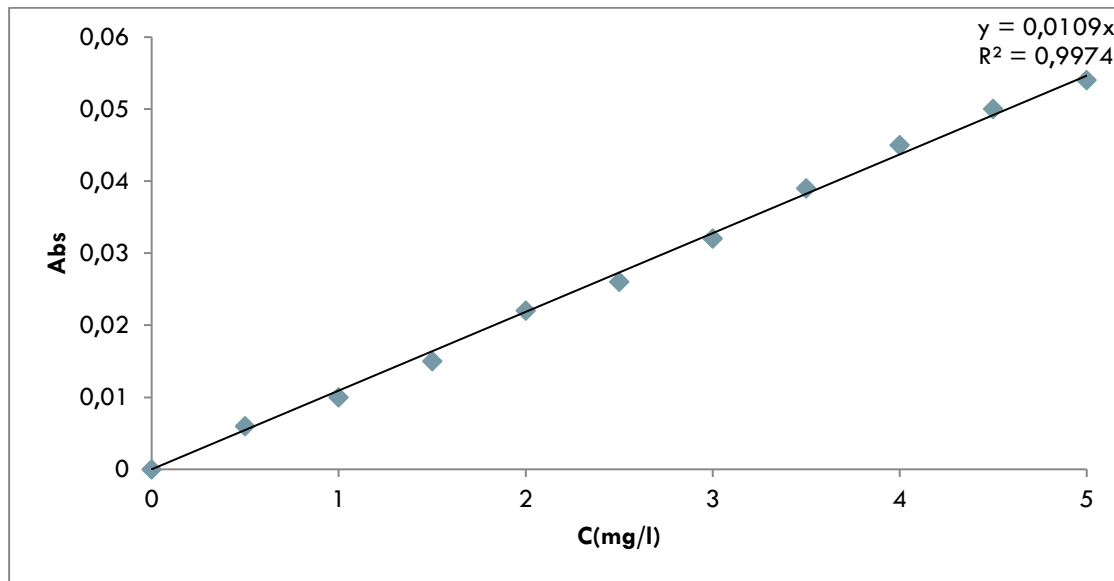


Figure 4 : Courbe d'étalonnage du phénol

Tableau 3 : Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du cristal violet par le charbon actif

<b>C0 (mg/l)</b>	200	200	200	200	200	200
<b>Temps (min)</b>	30	45	60	90	120	180
<b>abs</b>	0,305	0,268	0,234	0,224	0,221	0,156
<b>Céq (mg/l)</b>	69,954	61,468	53,670	51,376	50,688	35,780
<b>Taux d'élimination (%)</b>	65,023	69,266	73,165	74,312	74,656	82,110

<b>C0 (mg/l)</b>	100	100	100	100	100	100
<b>Temps (min)</b>	30	45	60	90	120	180
<b>abs</b>	0,073	0,071	0,045	0,044	0,041	0,033
<b>Céq (mg/l)</b>	16,743	16,284	10,321	10,092	9,404	7,569
<b>Taux d'élimination (%)</b>	83,257	83,716	89,679	89,908	90,596	92,431



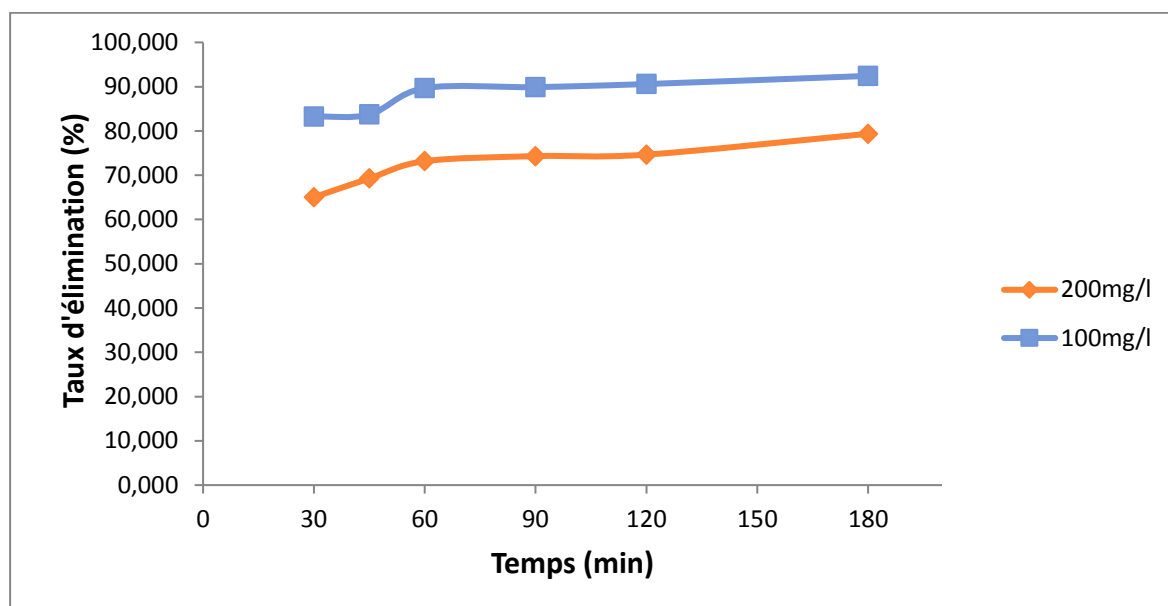


Figure 5 : Taux d'élimination du Cristal Violet en fonction du temps

Tableau 4 : Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Cristal Violet par le charbon actif

<b>C0 (mg/l)</b>	10	10	10	10	10	10	10
<b>m(g)</b>	0,05	0,1	0,125	0,15	0,2	0,25	0,3
<b>Dose (g/l)</b>	2	4	5	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,251	0,079	0,047	0,037	0,033	0,025	0,017
<b>Céq</b>	2,303	0,725	0,431	0,339	0,303	0,229	0,156
<b>Taux d'élimination (%)</b>	76,972	92,752	95,688	96,606	96,972	97,706	98,440

<b>C0 (mg/l)</b>	200	200	200	200	200	200	200
<b>m(g)</b>	0,05	0,1	0,125	0,150	0,2	0,250	0,3
<b>Dose (g/l)</b>	2	4	5	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,717	0,312	0,25	0,219	0,21	0,212	0,205
<b>Céq</b>	164,450	71,560	57,339	50,229	48,165	48,624	47,018
<b>Taux d'élimination(%)</b>	17,775	64,220	71,330	74,885	75,917	75,688	76,491

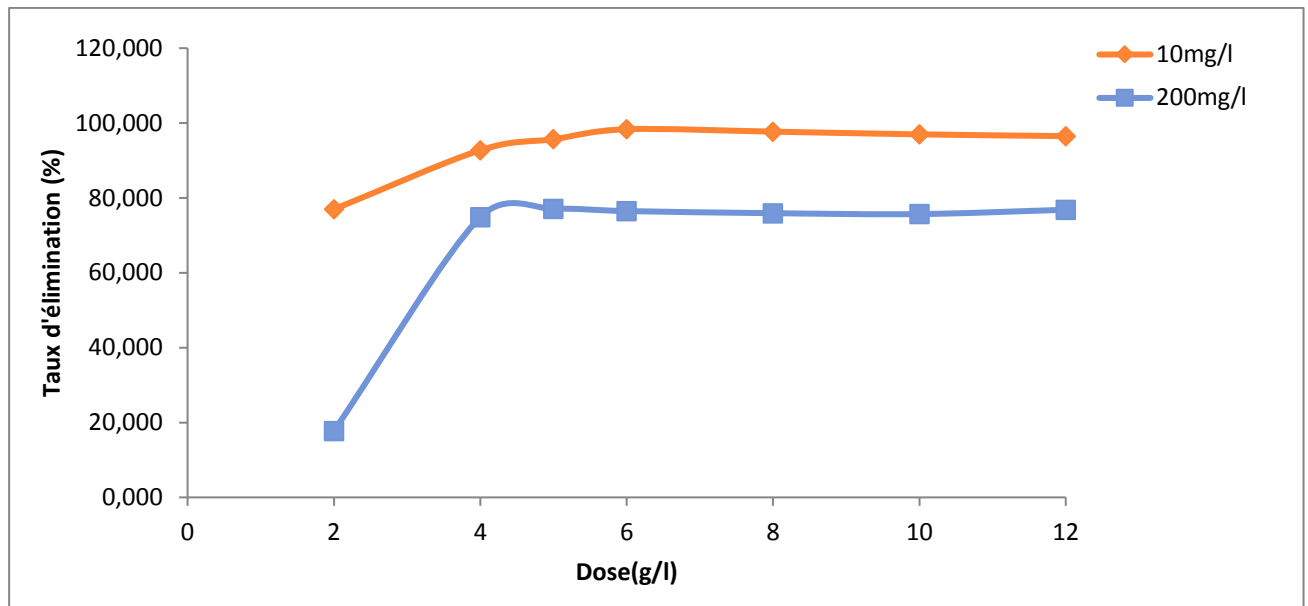


Figure 6 : Taux d'élimination de Cristal Violet en fonction de la dose

Tableau 5: Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption de Cristal Violet  
( $C_0=500\text{mg/L}$ )

<b>C0 (mg/l)</b>	10	10	10	10	10	10
<b>PH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,022	0,09	0,217	0,062	0,096	0,021
<b>Céq (mg/l)</b>	0,202	0,826	1,991	0,569	0,881	0,193
<b>Taux élimination(%)</b>	97,982	91,743	80,092	94,312	91,193	98,073

<b>C0 (mg/l)</b>	50	50	50	50	50	50
<b>PH</b>	2	4	6	8	10	12
<b>Abs</b>	0,101	0,173	0,09	0,504	0,094	0,069
<b>Céq (mg/l)</b>	0,927	1,587	0,826	4,624	0,862	0,633
<b>Taux d'élimination(%)</b>	98,147	96,826	98,349	90,752	98,275	98,734

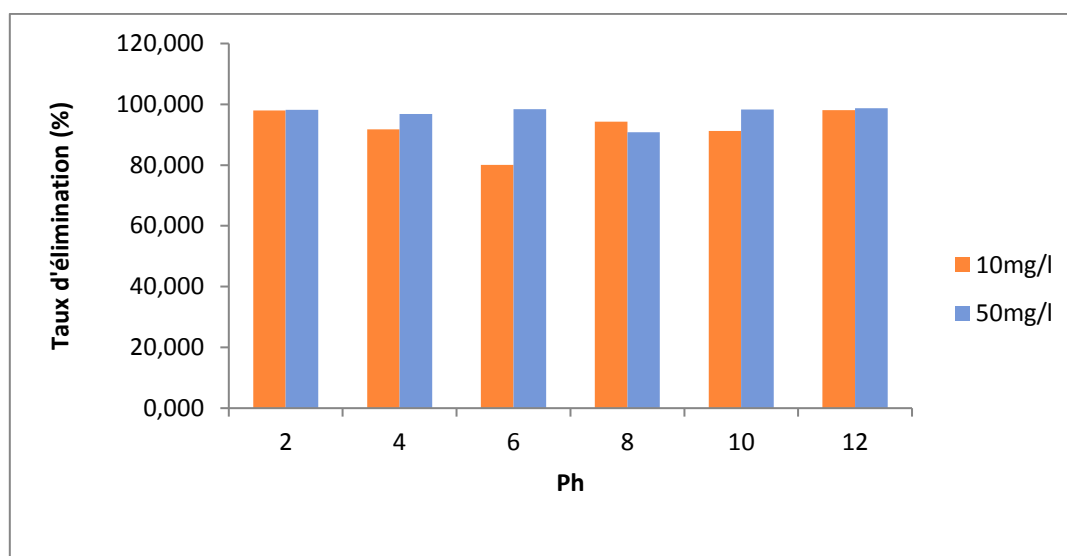


Figure 7 : Taux d'élimination du Cristal Violet (10mg/l, 50 mg/l) en fonction du pH

Tableau 6: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption

<b>C0 (mg/l)</b>	50	50	50
<b>T(k)</b>	298	303	313
<b>1/T</b>	0,00336	0,00330	0,00319
<b>Abs</b>	0,985	0,075	0,021
<b>Céq</b>	9,0367	0,6881	0,1927
<b>C0-Céq</b>	40,9633	49,3119	49,8073
<b>Kd</b>	4,533	71,667	258,524
<b>Ln kd</b>	1,511	4,272	5,555
<b>Taux d'élimination (%)</b>	81,927	98,624	99,615

<b>C0 (mg/l)</b>	100	100	100
<b>T(k)</b>	298	303	313
<b>1/T</b>	0,00336	0,00330	0,00319
<b>Abs</b>	0,272	0,137	0,105
<b>Céq</b>	2,4954	1,2569	0,9633
<b>C0-Céq</b>	97,5046	98,7431	99,0367
<b>Kd</b>	39,074	78,562	102,810
<b>Ln kd</b>	3,665	4,364	4,633
<b>Taux d'élimination (%)</b>	97,505	98,743	99,037

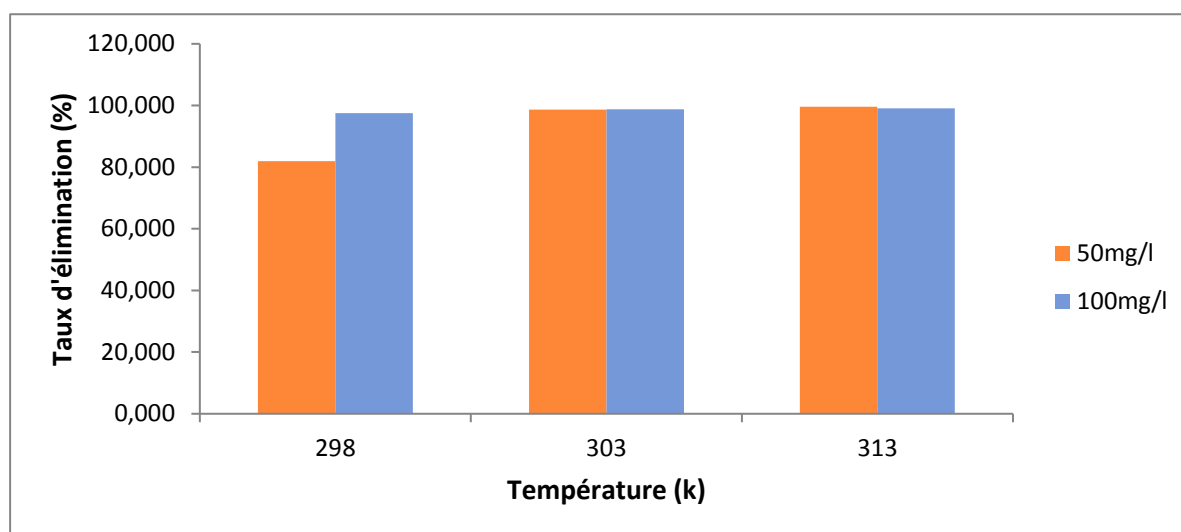


Figure 8 : *Effet de la température sur l'adsorption du cristal violet*

Tableau 7 : Résultats obtenue d'isotherme d'adsorption du cristal violet

<b>C0 (mg/l)</b>	10	30	50	100	200	300	400
<b>Abs</b>	0,069	0,089	0,096	0,103	0,220	0,525	0,863
<b>F, D</b>	1	1	1	25	25	25	25
<b>Céq (mg/l)</b>	0,633	0,817	0,881	23,624	50,459	120,413	197,936
<b>x/m (mg/g)</b>	1,561	4,864	8,187	50,917	99,694	119,725	134,709
<b>Céq/(x/m)</b>	0,405	0,168	0,108	0,464	0,506	1,006	1,469
<b>Ln(Céq)</b>	-0,457	-0,203	-0,127	3,162	3,921	4,791	5,288
<b>Ln(x/m)</b>	0,445	1,582	2,102	3,930	4,602	4,785	4,903
<b>Ln ((Céq)/(X/m))</b>	-0,903	-1,785	-2,229	-0,768	-0,681	0,006	0,385

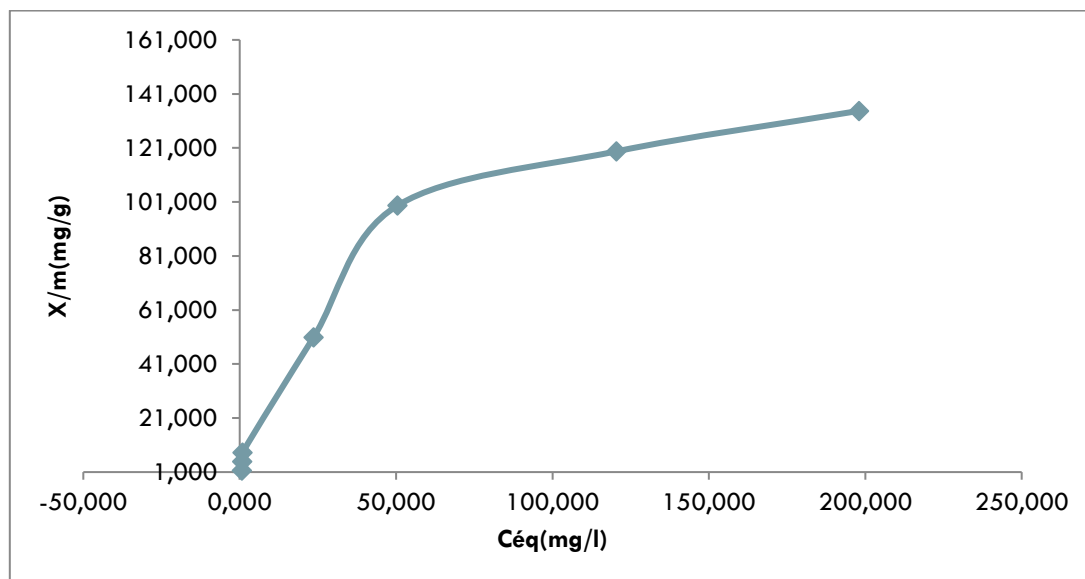


Figure 9 : Isotherme d'adsorption du cristal violet

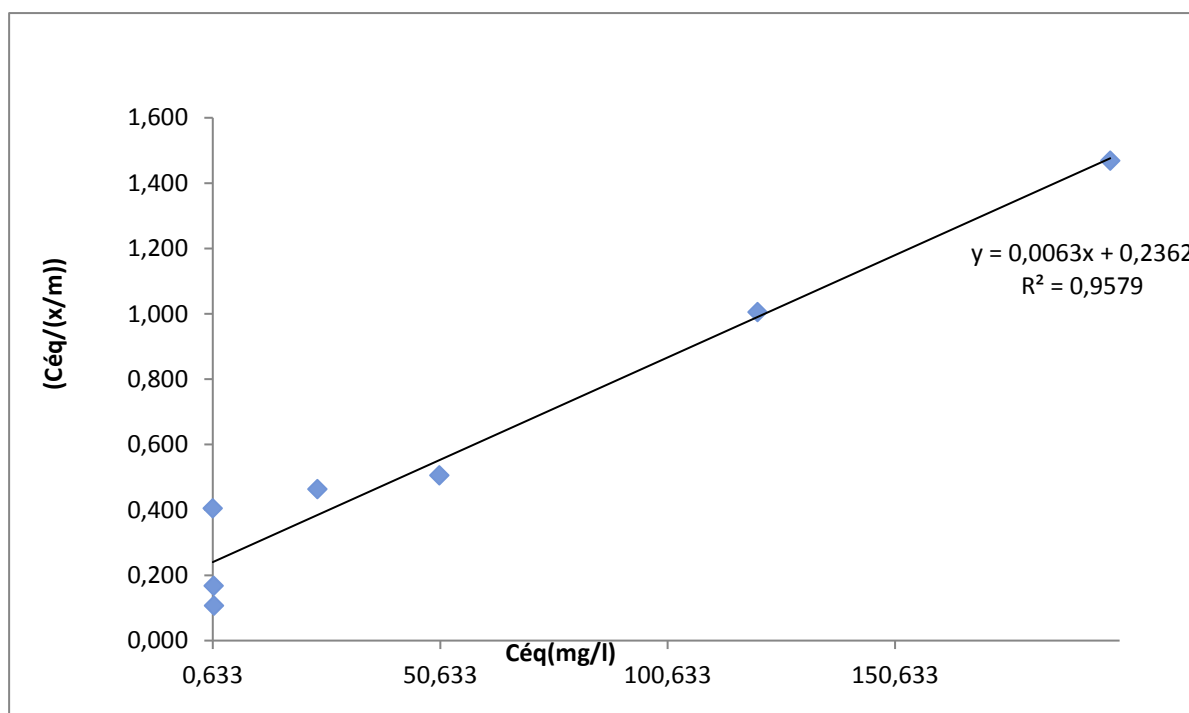


Figure10 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du cristal violet

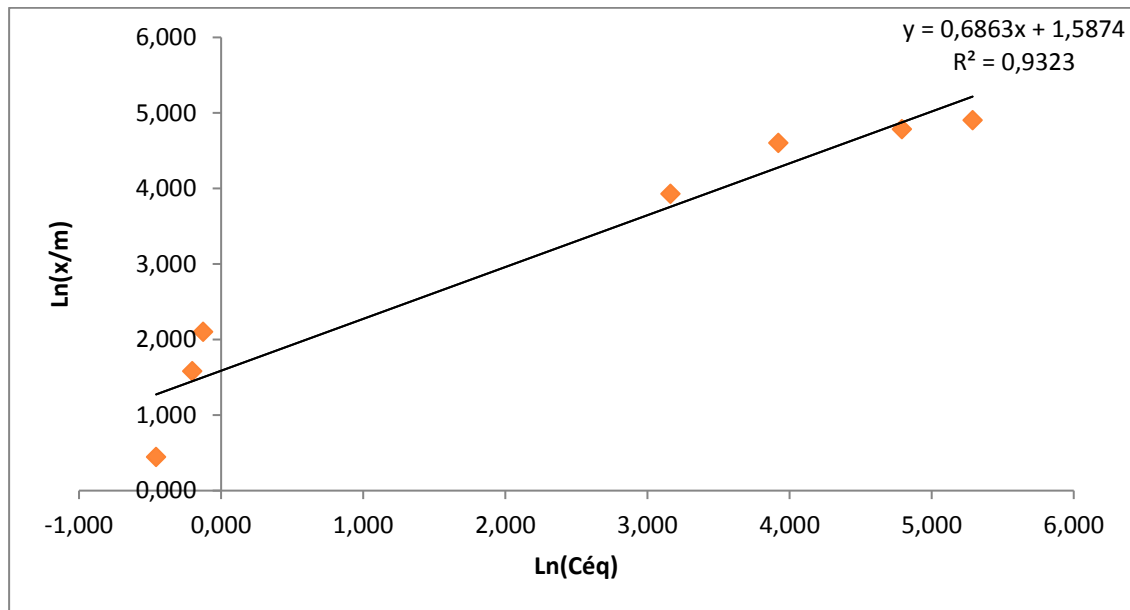


Figure 11 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du cristal violet

Tableau 8: Résultats obtenue d'isotherme d'adsorption du phénol

<b>C0 (mg/l)</b>	10	20	30	50	80	100
<b>Abs</b>	0,009	0,012	0,015	0,024	0,039	0,053
<b>F, D</b>	1	1	1	1	1	1
<b>Céq (mg/l)</b>	0,826	1,101	1,376	2,202	3,578	4,862
<b>x/m (mg/g)</b>	6,116	12,599	19,083	31,865	50,948	63,425
<b>Céq/(x/m)</b>	0,135	0,087	0,072	0,069	0,070	0,077
<b>Ln(Céq)</b>	-0,192	0,096	0,319	0,789	1,275	1,582
<b>Ln(x/m)</b>	1,811	2,534	2,949	3,462	3,931	4,150
<b>Ln ((Céq)/(X/m))</b>	-2,002	-2,438	-2,629	-2,672	-2,656	-2,568

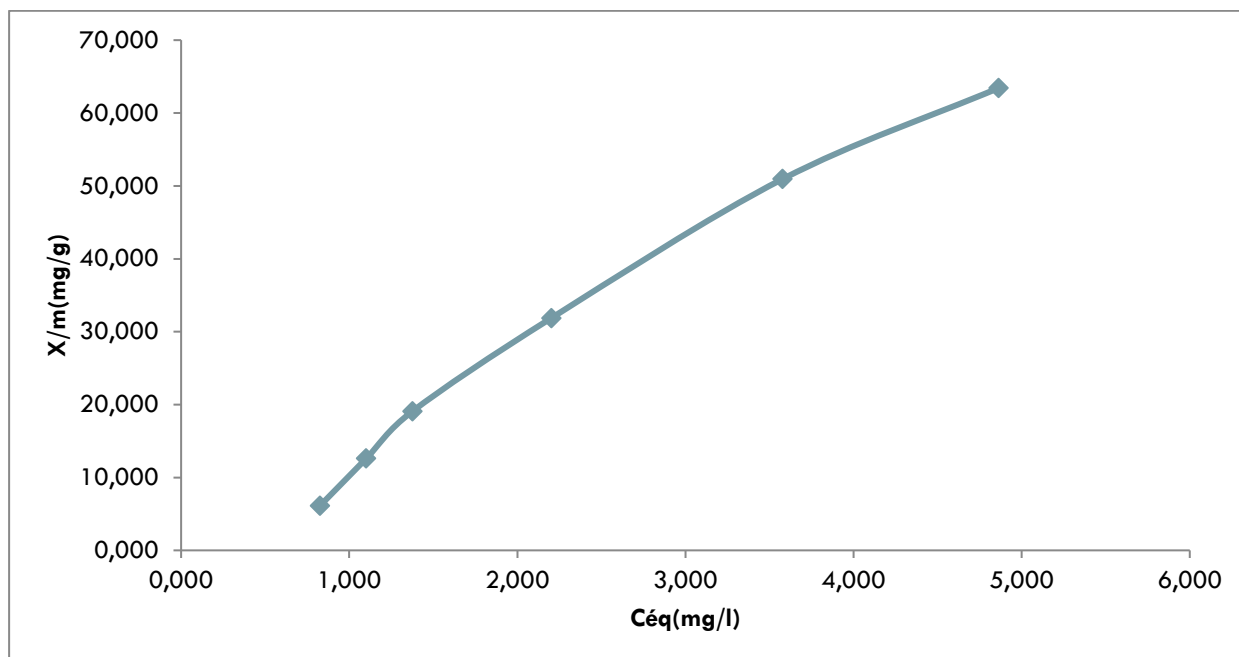


Figure 12 : Isotherme d'adsorption du phénol

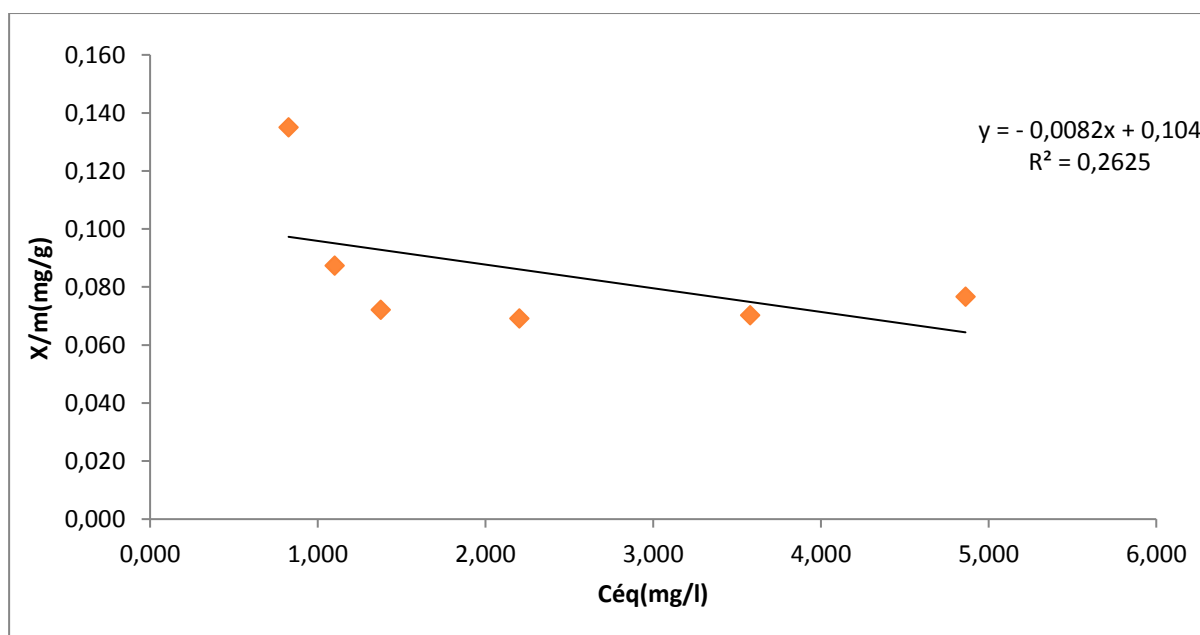


Figure 13 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du phénol

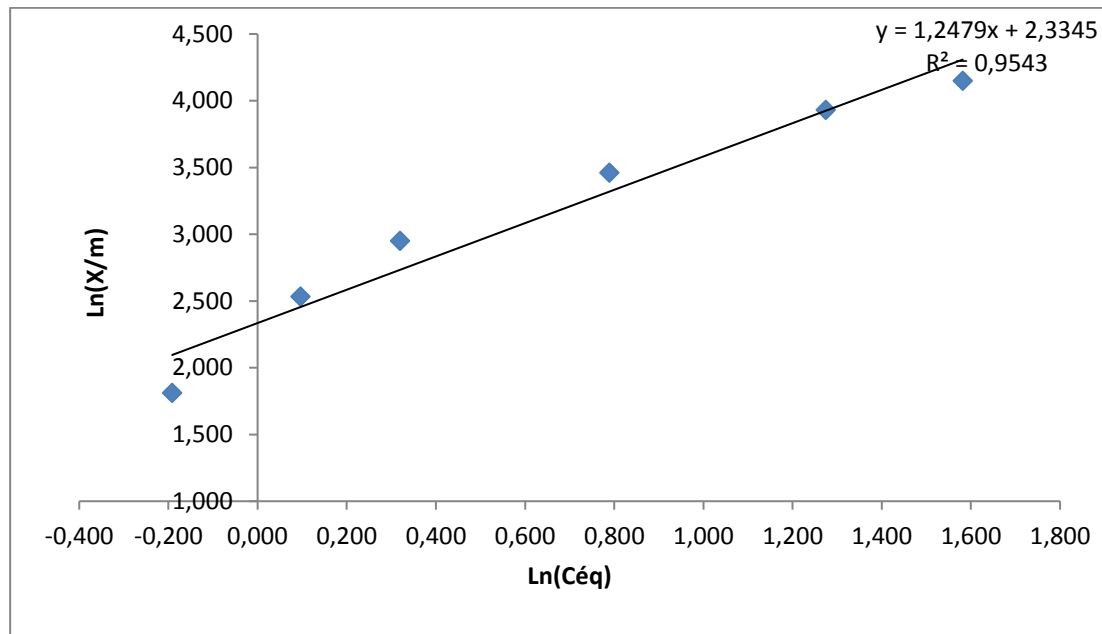


Figure 14: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du phénol

Tableau 9-10 : Résultats obtenus de cinétique du cristal violet

<b>C0</b>	100	100	100	100	100	100
<b>T (min)</b>	15	30	45	60	75	90
<b>Abs</b>	0,5	0,351	0,28	0,2	0,15	0,09
<b>Céq</b>	91,743	64,404	51,376	36,697	27,523	16,514
<b>Qt</b>	1,376	5,933	8,104	10,550	12,080	13,914
<b>Ln (Qe-Qt)</b>	2,529	2,077	1,760	1,213	0,607	0,000
<b>t/Qt</b>	10,900	5,057	5,553	5,687	6,209	6,468
<b>t<sup>^</sup> (1/2)</b>	3,873	5,477	6,708	7,746	8,660	9,487

<b>C0</b>	50	50	50	50	50	50
<b>T(min)</b>	15	30	45	60	75	90
<b>Abs</b>	0,115	0,127	0,06	0,049	0,035	0,021
<b>Céq</b>	26,376	29,128	13,761	11,239	8,028	4,817
<b>Qt</b>	3,937	3,479	6,040	6,460	6,995	7,531
<b>Ln(Qe-Qt)</b>	1,279	1,399	0,399	0,068	-0,625	0
<b>t/Qt</b>	3,810	8,624	7,451	9,288	10,721	11,951
<b>t<sup>^</sup>(1/2)</b>	3,873	5,477	6,708	7,746	8,660	9,487



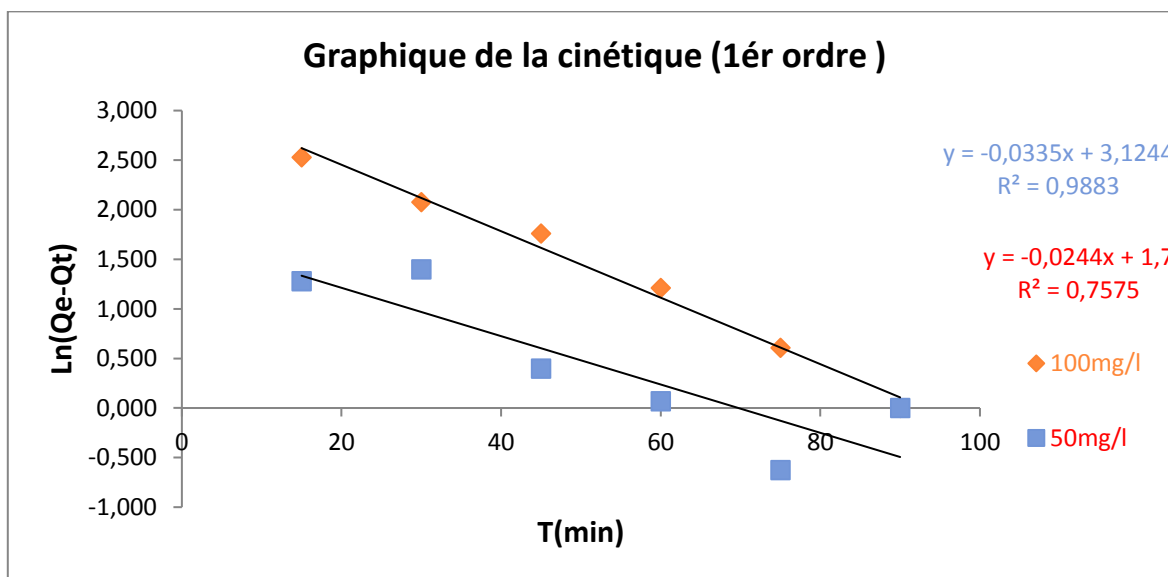


Figure IV.15 : Courbe cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination cristal violet par le charbon actif

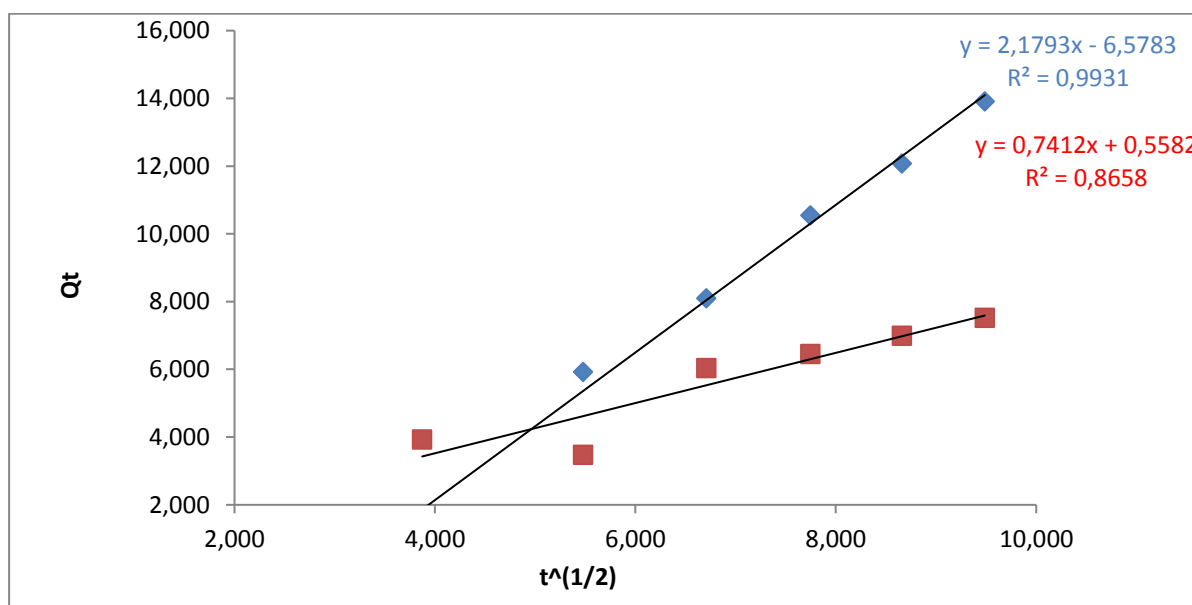


Figure IV.16 : Courbe cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination Cristal Violet par le charbon actif