



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option: **ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE**

Par

KRAZINI IMANE

Elimination d'un colorant anionique par adsorption

Soutenu le 2014 devant la commission d'examen :

Président :	B.BESTANI	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	A.BELOUATEK	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	N.BENDERDOUCHE	Maitre de conférences	Université de Mostaganem

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

Chapitre I : Les colorants

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

Chapitre II : Les adsorbants

II.1. Généralité sur les adsorbants	(10)
II.1.a. Définition	(10)
II.1.b. Le réseau poreux	(10)
II.2.Charbon actif	(11)
II.2.1. Différentes formes de charbon actif	(12)
II.2.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)	(12)

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	(13)
II.2.2.1 Charbon actif granulé (CAG)	(13)
II.2.2.2 Utilisation du charbon actif granulé	(13)
II.2.2.3 Avantages du charbon actif granulé	(14)
II.2.2.4 Inconvénients du charbon actif granulé	(14)

Chapitre III : Adsorption

III.1. Définition	(16)
III.2. Principe	(16)
III.3. Adsorption sur charbon actif	(17)
III.4. Différents types d'adsorption	(18)
III.4.1. Adsorption chimique	(18)
III.4.2. Adsorption physique	(19)
III.5. Facteurs influençant l'adsorption	(20)
III.5.1. Concentration	(20)
III.5.2. Vitesse d'adsorption	(20)
III.5.3. Nature de l'adsorbant	(20)
III.5.4. La nature de l'adsorbat	(20)
III.6. Modèles d'isothermes d'adsorption	(21)
III.6.1. Modèle de Langmuir	(21)
III.6.2. Modèle de Freundlich	(22)

Chapitre IV : Procédure expérimentale

IV.1. Caractérisation du charbon actif	(24)
IV.1.1. Indice d'iode	(24)
IV.1.1.1. Définition	(24)
IV.1.1.2. Méthode iodométrique	(24)
IV.1.1.3. Préparation des solutions	(24)
IV.1.1.4. Détermination de l'indice d'iode	(25)
IV.1.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène	(26)
IV.1.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})	(26)
IV.1.3.1. Protocole expérimental	(26)

IV.2. Rouge de Nylosane (N-2RBL).....	(27)
IV.3.1.Dosage par spectrophotométrie	(29)
IV.3.2. Etablissement des courbes d'étalonnage	(29)
IV.4.Etude de l'adsorption du Rouge de Nylosane	(30)
IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre	(30)
IV.4.2. Effet de la dose de l'adsorbant	(32)
IV.4.3. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane	(32)
IV.4.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane.....	(34)
IV.4.5. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane	(35)
IV.4.5.1.Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption	(35)
Conclusion.....	(39)
Références bibliographiques	(40)
Annexes	(43)

I.1. Introduction

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est telle que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrants à la biodégradation [4]. Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tels que le Rouge de Nylosane. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

I.2. Généralités sur les colorants

I.2.1. Définition

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

Les 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 dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [5].

I.2.2. Nature des colorants

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

Il existe deux types de colorants :

a) Colorants naturels

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

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

***les colorants à mordant**

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

***les colorants de cuve**

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

b) Colorants synthétiques

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

I.2.3. Classification des colorants

Les principales classifications les plus couramment rencontrées dans l'industrie, sont basées sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes 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

Ils sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'antracène (Fig I.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [6].

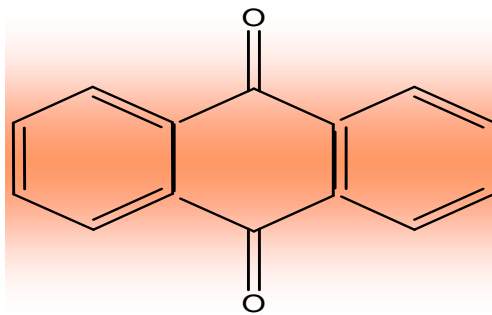


Figure I.1. Squelette anthraquinonique.

b) Colorants azoïques

Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Fig I.2) qui s'avère être stable comme colorants de textile [7]. 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 [8].

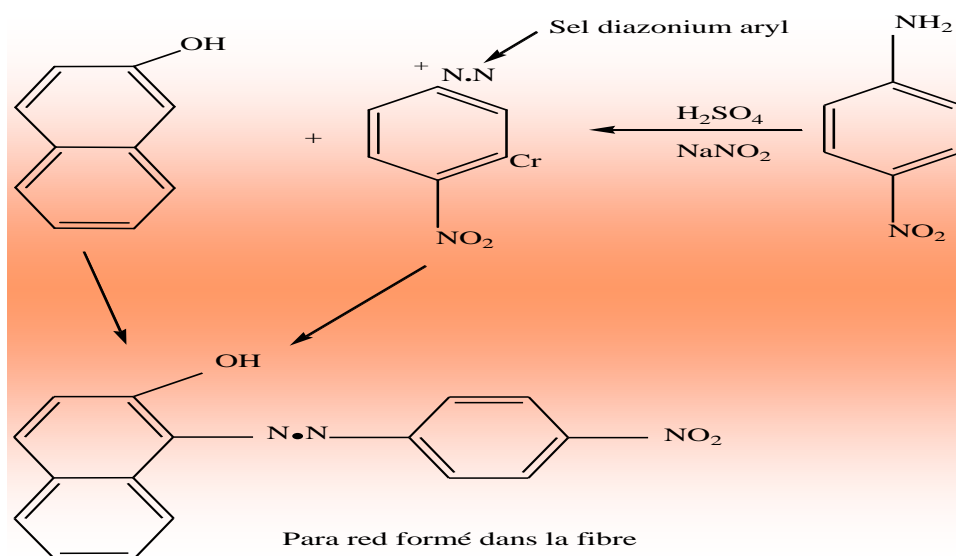


Figure I. 2. Squelette azoïque

c) Colorants du diphenylméthane 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 [9, 10].

d) colorants indigoïdes

Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise (Fig I.3) [11].

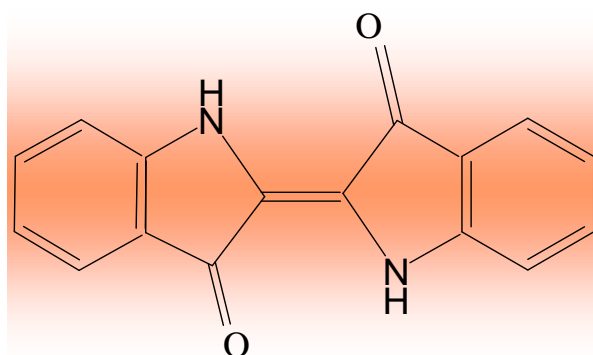


Figure I.3. Squelette indigoïde.

e) colorants nitrés et nitrosés

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire (Fig I.4), caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [11, 12].

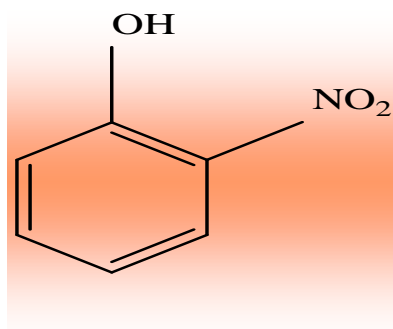


Figure I. 4. Squelette denitrosés.

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 sulfonâtes 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 [13,11].

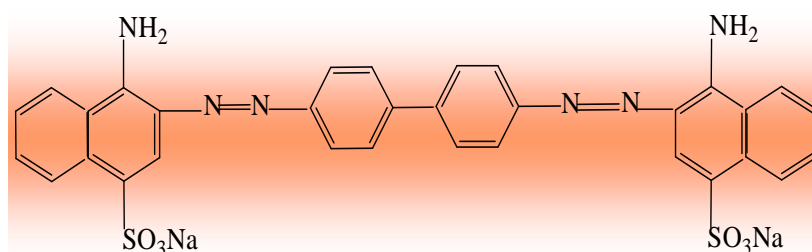


Figure I.5. Squelette de Rouge Congo.

b) colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane (Fig I.6). Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [7,11].

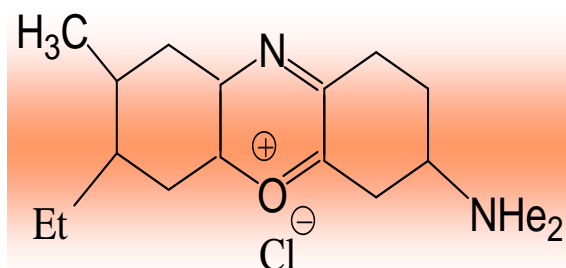


Figure I.6. Squelette de bleu Capri.

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.

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 [12-14].

I.2.3.2.2. Colorants insolubles dans l'eau

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autre classe de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuve, colorants au soufre, et colorants d'oxydation [9,15].

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.

II.1. Généralités sur les adsorbant

II.1.a. Définition

Les adsorbants sont des solides microporeux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de 100 m²/g et jusqu'à plus de 2000 m²/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 [16].

II.1.b. Le réseau poreux

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

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

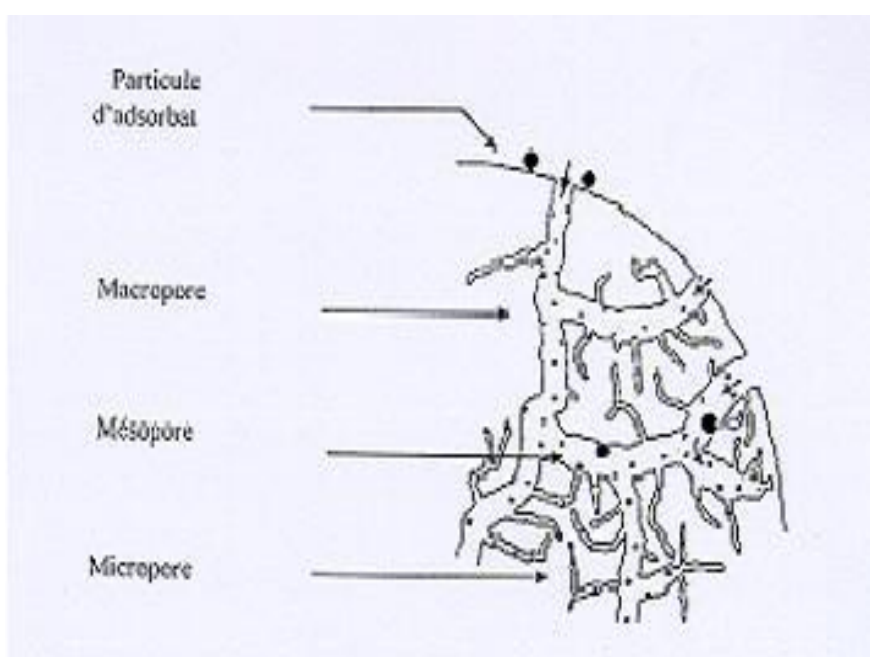
Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (tableau II.1) Les macropores et les mésopores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

Tableau II.1. Répartition des pores d'un adsorbant [17].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface spécifique (m ² /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

Le charbon actif est historiquement parlant, le premier adsorbant utilisé. De par ses propriétés médicinales, il était déjà employé en Egypte antique. C'est un composé obtenu par calcination de bois, noix de coco, charbon, lignite, tourbe, et en général tout composé organique. Il est souvent caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération[18].

**Figure II.1.** Structure du charbon actif.

II.2.1. Différentes formes de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

II.2.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



Figure II.2. Charbon actif en poudre.

II.2.1.2. 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 flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

II.2.1.3. 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.2.1.4. 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.2.2.1 Charbon actif granulé (CAG)

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [19]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.



Figure II.3. Charbon actif granulé.

II.2.2.2 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

laturbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

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

II.2.2.3 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.2.2.4 Inconvénients du charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Préfiltration: 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

demétaux 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.

Dans le cadre de ce travail nous avons choisi de traiter le colorant Rouge de Nylosane (N-2RBL) qui est un colorant de synthèse largement utilisé dans les industries de textile algériennes et en particulier la SOITEX de Tlemcen par un charbon actif issu de la valorisation d'un déchet végétal local en l'occurrence les feuilles d'artichaut activés chimiquement par H_3PO_4 .

IV.1.Caractérisation du charbon actif

IV.1.1. Indice d'iode

IV.1.1.1. Définition

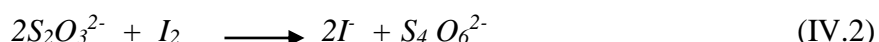
L'indice d'iode fournit une indication sur la microporosité du charbon. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N [36].

IV.1.1.2. Méthode iodométrique

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



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



IV.1.1.3. Préparation des solutions

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69g 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'eaudistillée 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de concentration 0,1 N, on introduit 24,82 g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge

IV.1.1.4. Détermination de l'indice d'iode

Pour déterminer l'indice d'iode du 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^3 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^3 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^3 du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm^3 du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm^3 , titrer avec $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm^3 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 :

$$R = (0,001 \cdot V')/2 \quad (\text{IV.3})$$

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

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

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

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

Comme il a déjà été mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin d'évaluer la microporosité de l'adsorbant préparé, nous avons mesuré cet indice.

La valeur de l'indice d'iode du charbon actif étudié, d'après les résultats obtenus, est importante (**1002.99mg/g**). Cela montre que l'activation chimique par H_3PO_4 appliquée aux feuilles d'artichaut permet d'obtenir un matériau de microporosité bien développée.

IV.1.2. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène

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

La valeur de l'indice de Bleu de Méthylène du charbon actif étudié obtenue est de **158.44m²/g**. Ce résultat montre que le charbon actif à base de feuilles d'artichaut activé par H_3PO_4 à une mésoporosité assez importante.

IV.1.3. pH de Point de Charge Zéro (pH_{pcz})

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

IV.1.3.1. Protocole expérimental

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

Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du pH_{initial}. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH_{pcz} du charbon. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.1.

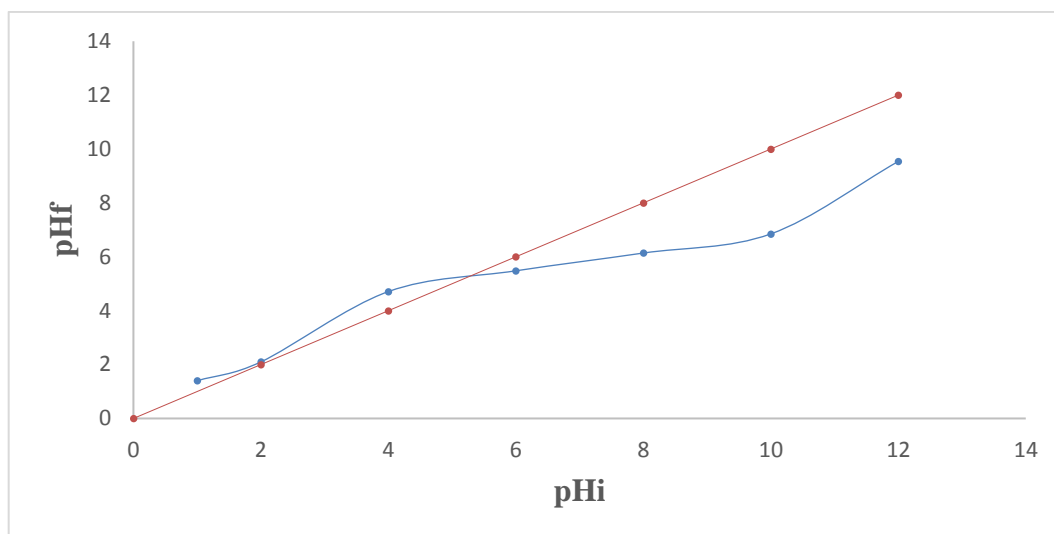


Figure IV.1. Représentation du pH_{pcz} pour les feuilles d'artichaut activées par H_3PO_4 .

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{pcz}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($pH > pH_{pcz}$), la surface du charbon étant chargée négativement. D'après les résultats obtenus, la valeur de pH_{pcz} obtenu égale à **5.15**. Cela indique que le colorant Rouge de Nylosane qui est chargé négativement, à pH du soluté inférieur à $pH_{pcz}=5.15$, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption

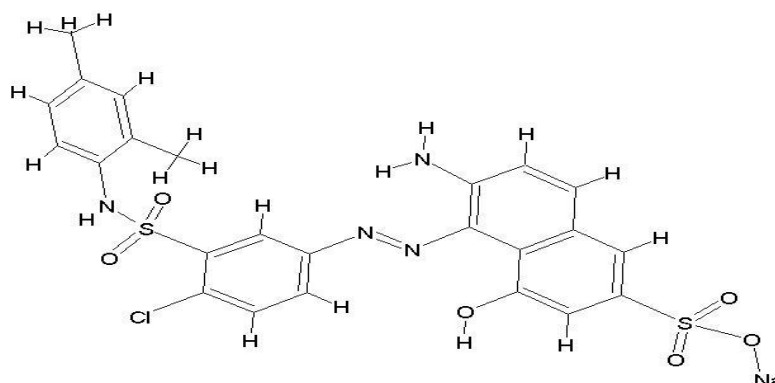
IV.2. Rouge de Nylosane (N-2RBL)

Le Rouge de Nylosane nous a été fourni par les industriels de la TINDAL de Msila (Algérie), il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (80g/L à 90°C), et les solutions aqueuses. C'est un colorant très toxique la valeur de la DL_{50} pour les espèces rats est supérieure à 5000mg/kg, et la CL_{50} pour les espèces poissons est de 90mg/g.

Tableau IV.3. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane.

Propriétés	Rouge de Nylosane N-2RBL
Numéro de CAS	71873-39-7
Formule chimique	$C_{24}H_{21}ClN_4O_6S_2 Na$

Masse moléculaire	587.97
Taille de la molécule	(14,7 x 13,1 x 6,6)Å ⁰³
Concentration en colorant	35-40%
λ_{\max}	500 (nm)
pK _{a1} , pK _{a2}	6.8, 9.2
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	Granulé
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Densité apparente	510kg/m ³
Solubilité dans l'eau	80g/L (90°C)
pH	10-11 (20°C)



FigureIV.2.Structure moléculaire du Rouge de Nylosane

IV.3.1. Dosage par spectrophotométrie

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

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

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

IV.3.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir la courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption qui est 500 nm.

L'établissement de la courbe d'étalonnage du colorant Rouge de Nylosane se fait par la préparation d'une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle des dilutions successives sont préparées pour avoir différentes concentrations de solutions filles.

Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau 1 (annexe) et représentés graphiquement sur la figure IV.3.

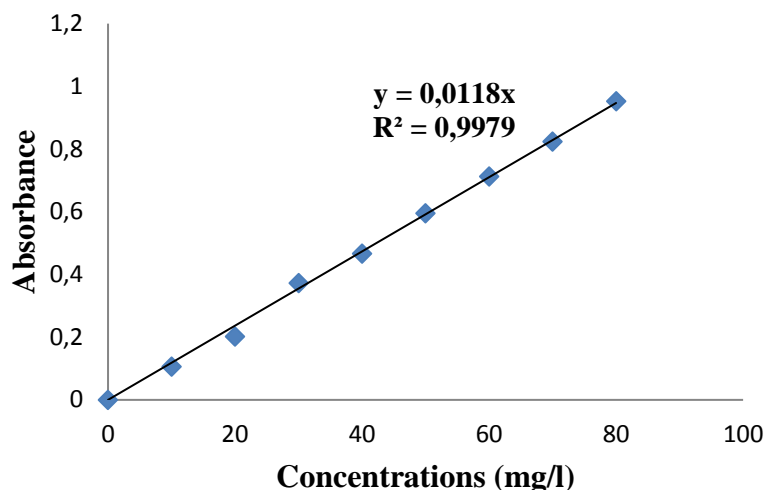


Figure IV.3. Courbe d'étalonnage du rouge de nylosane.

La régression linéaire a donné $A = 0.0118 C$ avec un coefficient de détermination

$R^2 = 0.9979$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues.

IV.4. Etude de l'adsorption du Rouge de Nylosane

IV.4.1. Détermination du temps d'équilibre

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide-solide étudié. Pour cela, des volumes de 25 mL prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le Rouge de Nylosane mélangée avec 0,1 g de charbon actif à base des feuilles d'artichaut à température constante. L'ensemble est agité à des temps d'agitation allant de deux minutes à une heure. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse de type HettichZentrifigen D 78532 Tuttigen, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS (Optizen 2120).

Pour confirmer le temps d'équilibre, on a étudié deux concentrations différentes dont les résultats obtenus pour la première concentration sont regroupés dans le tableau IV.4 et pour la deuxième concentration les résultats sont représentés dans le tableau 2 dans l'annexe. Les résultats des deux concentrations sont représentés graphiquement sur la figure IV.4.

Tableau IV.4. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Rouge de Nylosane (C=700mg/l)

t (min)	Céq(mg/L)	Taux d'élimination%
2	29,831	92,752
5	26,102	93,658
10	24,153	94,132
15	23,814	94,214
20	23,729	94,235
25	24,576	94,029
30	24,915	93,946
60	25,424	93,823

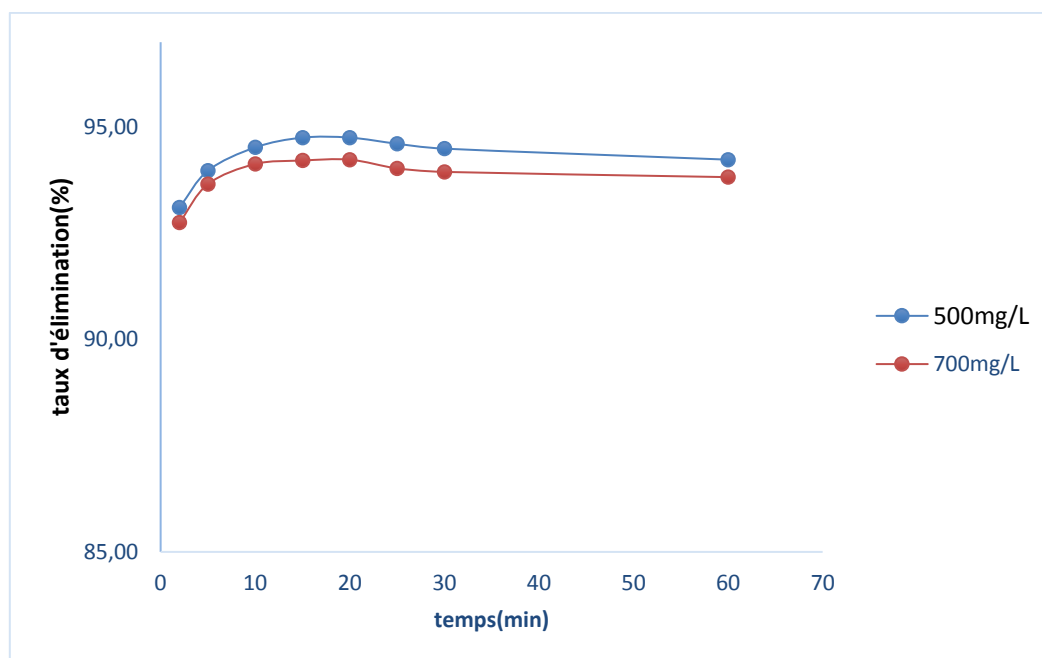


Figure IV.4. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps.

Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps 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 **20 min**.

IV.4.2. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 12 g/L pendant un temps déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du Rouge de Nylosane.

Tableau IV.5. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane($C_0=700\mu\text{M}$)

Dose(g/L)	Céq(mg/L)	Taux d'élimination%
2	42,458	89,68
4	30,932	92,48
6	31,017	92,46
8	33,898	91,76
12	34,068	91,72

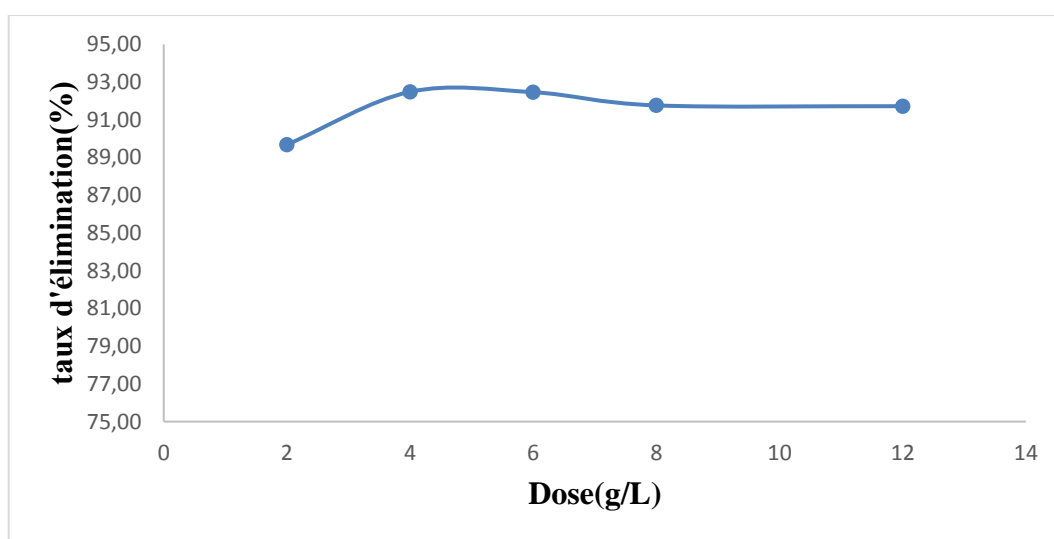


Figure IV.5. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose.

La figure IV.5 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **4g/L**.

IV.4.3. Influence du pH sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

La charge de surface des charbons peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption. .

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 mL de solution connue de Rouge de Nylosane, la gamme de pH a été choisi afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de la poudre de charbon actif à base de feuilles d'artichaut.

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

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Rouge de Nylosane en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.6 et représentés graphiquement dans la figure IV.6.

Tableau IV.6.Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Rouge de Nylosane($C_0=700\text{mg/L}$).

p H	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
2	10,678	97,41
4	51,102	87,58
6,6	30,763	92,53
8	33,390	91,89
11	49,322	88,02

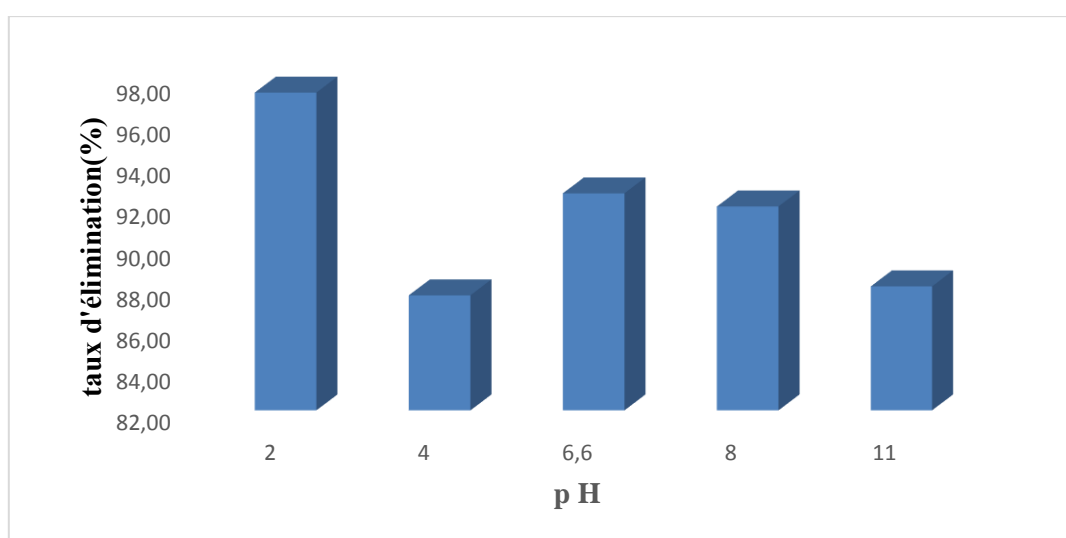


Figure IV.6. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH

La figure IV.6 montre que le meilleur taux d'élimination du Rouge de Nylosane est obtenu à la valeur de pH acide ($\text{pH} = 2$). Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour l'adsorbant utilisé. Le pH_{pcz} du charbon actif à base de feuilles d'artichaut est 5.15. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée pour le Rouge de Nylosane. A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

IV.4.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Rouge de Nylosane

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

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

Tableau IV.7. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane

T(K)	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
298	7,881	98,09
303	11,017	97,32
313	4,746	98,85

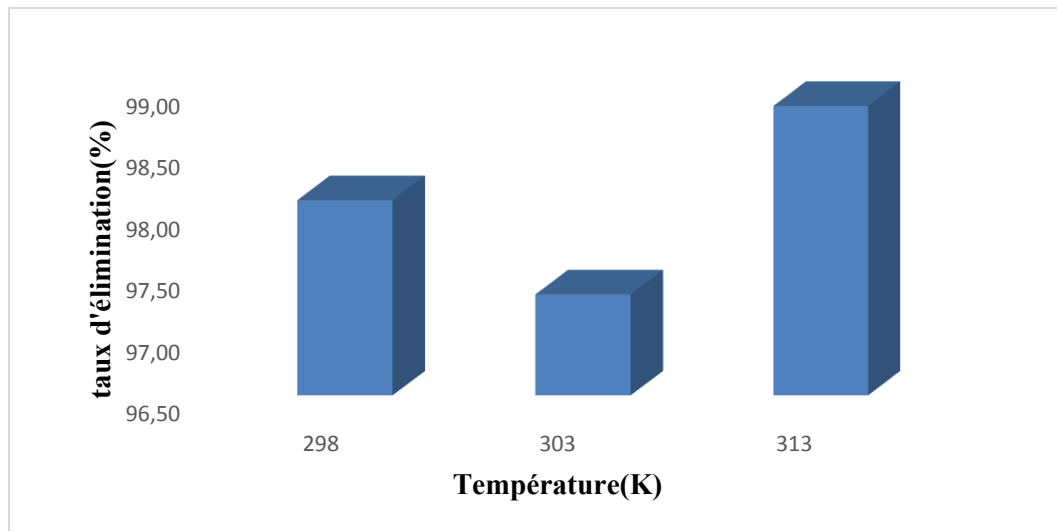


Figure IV.7. Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure IV.7 montre que le taux d'élimination du colorant RN le plus élevé correspond à la température de 40°C. Par conséquent, on peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption.

IV.4.5. Isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane

IV.4.5.1. Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg/g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution $C_{\text{éq}}$ (exprimé en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière suivant :

$$q_e = [(C_0 - C_{\text{éq}}) / m] \cdot V \quad (\text{IV.6})$$

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

$C_{\text{éq}}$: concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

V : volume d'adsorbat (mL).

m : masse de l'adsorbant (g).

Le temps, la dose, le pH et la température optimaux ont été choisis pour établir l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 100 à 1600 mg/L ont été mélangés avec l'adsorbant, le tout est agité pendant un temps

déterminé préalablement, puis filtré et analysé. La quantité q_e est calculée selon l'équation (IV.6).

Les résultats d'adsorption obtenus sont tabulés dans le tableau IV.8 et représentés graphiquement sur la figure IV.8.

Tableau IV.8:Résultats de l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane.

C_0 (mg/L)	C_{eq} (mg/L)	q_e (mg/g)
100	0,085	14,678
200	0,254	29,335
300	1,017	43,844
400	2,119	58,267
500	3,559	72,606
600	5,508	86,818
700	7,542	101,009
800	12,288	114,522
900	16,525	128,162
1000	22,034	141,484
1100	26,356	155,103
1200	28,644	169,230
1300	29,492	183,717
1400	31,356	197,951
1500	31,949	212,501
1600	38,390	225,591

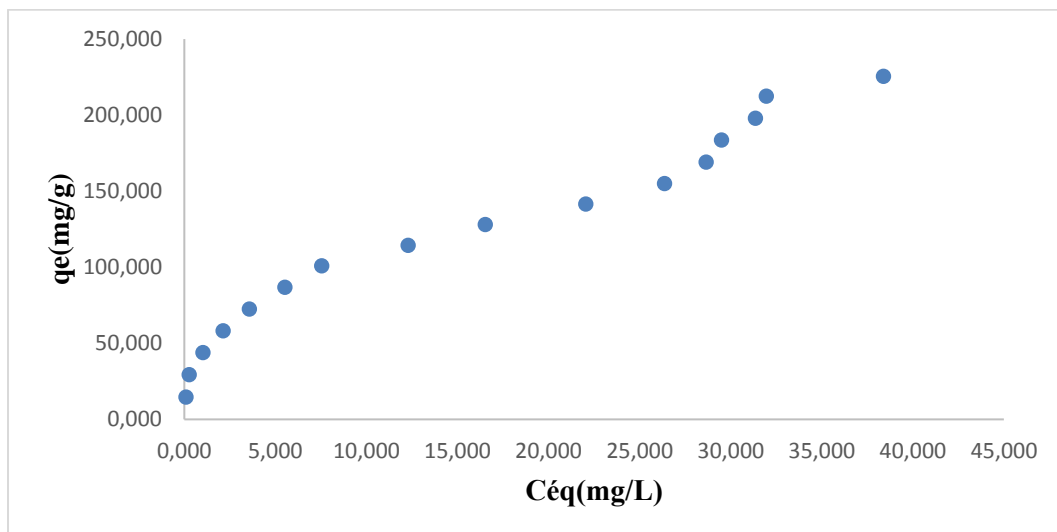


Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane.

La figure IV.8 représente l'isotherme d'adsorption du Rouge de Nylosane par le charbon actif à base des feuilles d'artichaut. L'isotherme d'adsorption présente une allure de type II,

caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type I (micropores) avec un type II pur (surface externe). L'isotherme de type II pure représente l'adsorption en multicouche des molécules. Ce pendant Au début : variation de type I, phénomène similaire au précédent c'est-à-dire édification d'une couche mono-moléculaire puis édification d'une couche et avant quel soit complète, on observe des couches poly moléculaire dont l'édification fait remonter l'isotherme.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures IV.9 et IV.10 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 .

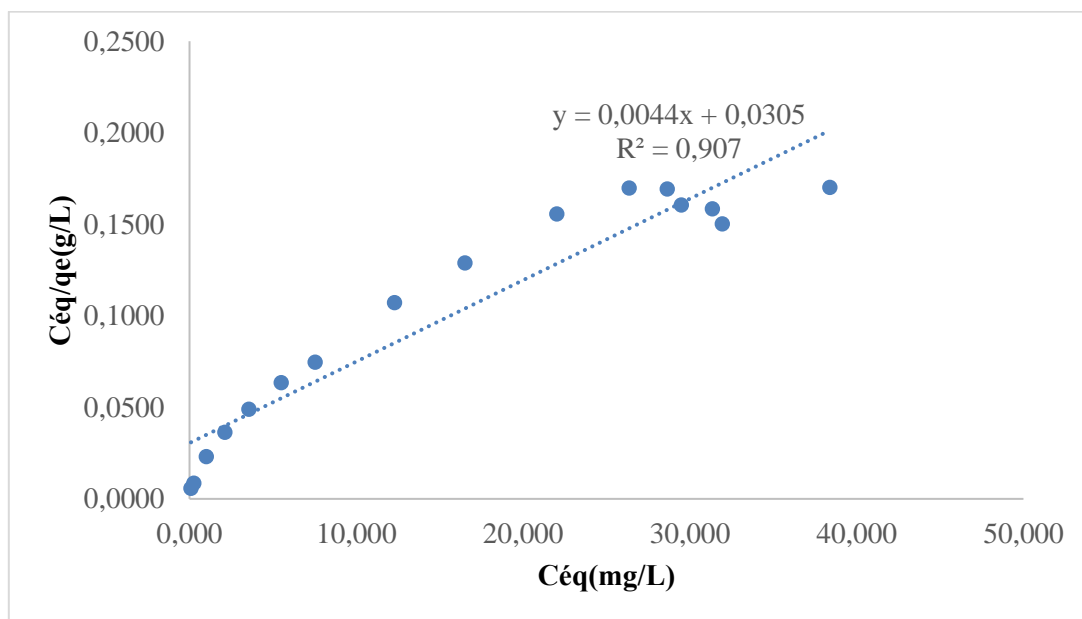


Figure IV.9. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane.

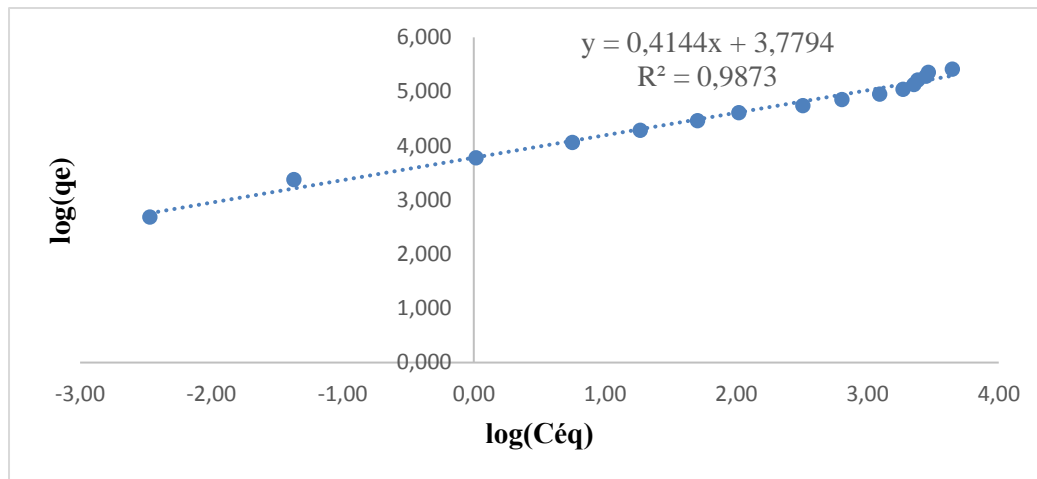


Figure IV.10. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane.

Tableau IV.9: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN.

Equation de Langmuir	$y = 0,0044x + 0,0305$	Equation de Freundlich	$y = 0,4144x + 3,7794$
b (mg/g)	227,27	n	2.41
K (L/mg)	0.144	K	43.79
R²	0.907	R²	0.99

Il est montré sur le tableau IV.9 que cet isotherme obéit au modèle de Freundlich avec un Coefficient de corrélation satisfaisant par contre, le modèle de Langmuir n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du rouge de Nylosane.

III.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat [28]. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles.

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.

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [29]. L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme «Surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

Le phénomène d'adsorption, qui est en général exothermique, dépend de la température et du couple adsorbant / polluant à traiter. En effet l'adsorbant doit fixer préférentiellement le ou les polluants par rapport à d'autres espèces adsorbables comme la vapeur d'eau et être insensible aux gaz permanents constituant l'effluent (N_2 , O_2 , $CO\dots$).

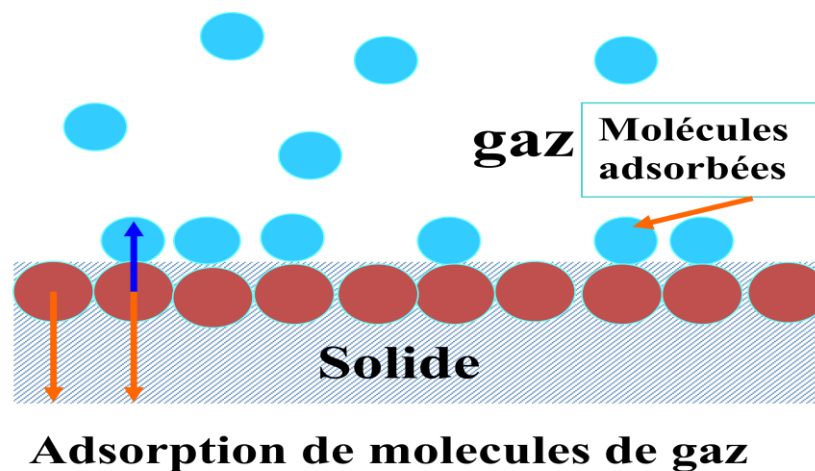


Figure III.1. Principe du phénomène de l'adsorption.

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. Différents types d'adsorption

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent d'une instauration. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption :

- Adsorption chimique (ou chimisorption).
- Adsorption physique (ou physisorption).

III.4.1. Adsorption chimique

La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mol et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple, le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane, la couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent, très sensible à la température: elle nécessite pour la désorption des gaz, une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. On a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée. On parle aussi de complexation de surface (figure III.2), lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique (comme OH^- , Cl^- , SO_4^{4-} , CO_3^{2-}); ainsi ces sites de surface forment des liaisons chimiques avec les ions en solution.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

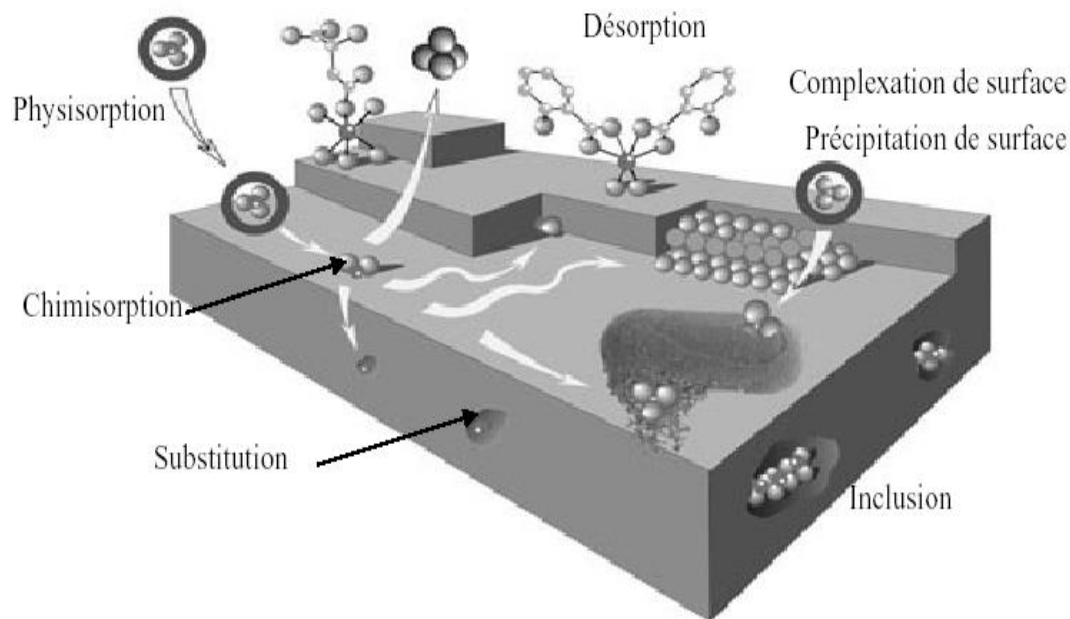


Figure III.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [30].

III.4.2. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuée à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée afin de maintenir l'électroneutralité. Les énergies de liaisons mises en jeu sont relativement faibles, du type force de Van der Waals.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière. L'adsorption physique est facilement réversible [31], elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

L'adsorption physique nette ne met en jeu aucune activation et est donc rapide par contre la chimisorption est en général lente et présente une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées.

III.5. Facteurs influençant l'adsorption

III.5.1. 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.5.2. 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.5.3. 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[31, 6].

III.5.4. 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.6. Modèles d'isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbat. Enfin, des modèles permettant de prédire l'adsorption simultanée de plusieurs composés ont également été proposés.

III.6.1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$q_e = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (\text{III.1})$$

Où

C_{eq} : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

q_e : la quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g).

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

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

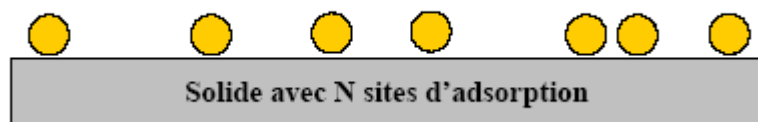


Figure III.3. Modèle d'adsorption en monocouche [32].

La représentation graphique de C_{eq}/q_e en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

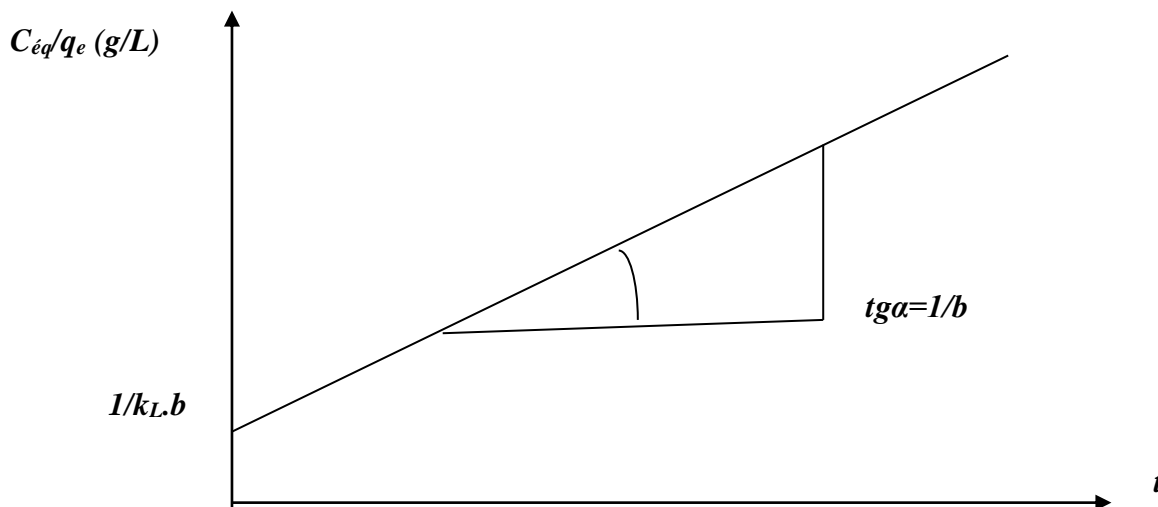


Figure III.4. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

III.6.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (III.2).

La constante K_r est égal à la valeur de q_e lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [10]. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le

recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log q_e$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

$$q_e = k_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{III.2})$$

Où

q_e : quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption.

C_{eq} : concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution.

K_F : constante de Freundlich correspondant à l'énergie d'adsorption.

n : constante. n a une valeur supérieure à 1, en général compris entre 2 et 10.

La représentation de $\log (q_e)$ en fonction de $\log (C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log (k_F)$.

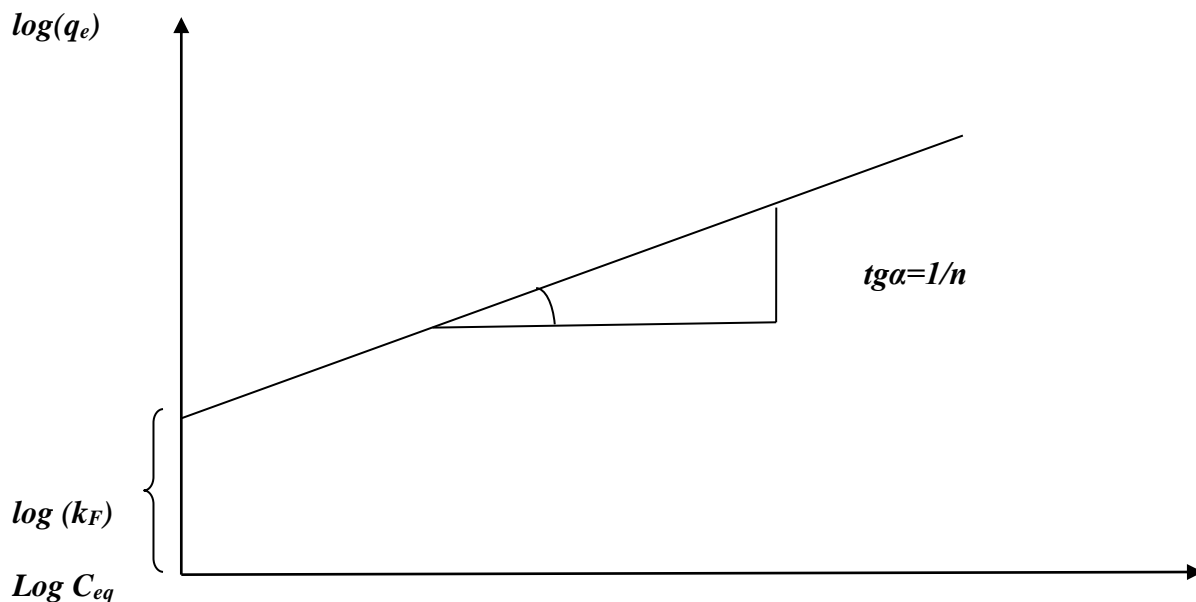


Figure III.5. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

Figure I.1. Squelette anthraquinonique	(5)
Figure I.2. Squelette azoïque	(6)
Figure I.3. Squelette indigoïde	(6)
Figure I.4. Squelette denitrosés	(7)
Figure I.5. Squelette de Rouge Congo	(7)
Figure I.6. Squelette de bleu Capri	(8)
Figure II.1. Structure du charbon actif	(11)
Figure II.2. Charbon actif en poudre	(12)
Figure II.3. Charbon actif granulé	(13)
Figure III.1. Principe du phénomène de l'adsorption	(17)
Figure III.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	(19)
Figure III.3. Modèle d'adsorption en monocouche	(21)
Figure III.4. Représentation graphique de l'équation de Langmuir	(22)
Figure III.5. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich	(23)
Figure IV.1. Représentation du pH _{pcz} pour les feuilles d'artichauts activées par H ₃ PO ₄	(27)
Figure IV.2. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane	(28)
Figure IV.3. Courbe d'étalonnage du rouge de nylosane	(30)
Figure IV.4. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps	(31)
Figure IV.5. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose	(32)
Figure IV.6. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH	(33)
Figure IV.7. Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane	(35)
Figure IV.8. Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane	(36)
Figure IV.9. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane	(37)
Figure IV.10. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane	(38)

Tableau II.1. Répartition des pores d'un adsorbant	(11)
Tableau IV.3. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane	(27)
Tableau IV.4. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Rouge de Nylosane ($C_0=700\mu\text{M}$)	(31)
Tableau IV.5. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane($C_0=700\mu\text{M}$).....	(32)
Tableau IV.6. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Rouge de Nylosane($C_0=700\mu\text{M}$)	(33)
Tableau IV.7. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane.....	(34)
Tableau IV.8. Résultats des isothermes d'adsorption du rouge de nylosane	(36)
Tableau IV.9: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du RN	(38)

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. 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 étudié différentes méthodes de caractérisation de la surface du charbon actif préparé, la première est la détermination de la valeur de l'indice d'iode, ce paramètre est très important pour la caractérisation d'un charbon actif en matière de microporosité. La valeur maximale obtenue est de 1002.99 mg/g indice d'une grande microporosité. La deuxième méthode de caractérisation est la détermination de l'indice de bleu de Méthylène qui représente les méso pores existant sur la surface du charbon. Les résultats montrent que le charbon actif issu des feuilles d'artichaut activé chimiquement par l'acide phosphorique à une méso porosité assez importante ($158.44\text{m}^2/\text{g}$).

La deuxième partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du Rouge de Nylosane. Cette étude a montré que le charbon actif préparé est capable d'adsorber efficacement cette substance.

L'isotherme d'adsorption du rouge de Nylosane présente une allure de type II confirmant l'adsorption multicouche des molécules.

- [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 noyaux d'olive 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] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China,(2005).
- [5] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999), pp : 661-679.
- [6] 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).
- [7] 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
- [8] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse,(2005)
- [9] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I.(1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [10] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.
- [11] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [12] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380.
- [13] Slejko, F.L.(1985). *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York.
- [14] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.J.*70 (1998) 115-124.
- [15] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465.
- [16] Djourdem.A, “ Elimination du phenol et du vert de malachite par la sciure de bois active”.Thèse de Magister. Department de chimie. Université de Mostaganeme.(2009)

- [17] - Terzyk, (2003).
- [18] Belayachi.H, "Préparation et caractérisation d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solutions simples et binaires". Thèse de Magister. Département de chimie. Université de Mostaganeme.(2009)
- [19] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,(2007).
- [20] Budavari, S. *Merck index*. White house Station, NJ: Merck. (1996)
- [21] Mattson, J.S. and H.B. Mark, Jr. *Activated Carbon*. New York: Dekker. (1971).
- [22] D, Tondeur. Combustion et capture de CO₂. (2002-2004).
- [23] Reid, M.S. Ethylene in post-harvest technology, in A. Kadar (ed.) *Postharvest Technology of Horticultural Crops*. Oakland: University of California. (1985).
- [24] Baker, F.S., Miller C.E., Repik, A.J., and Tolles, E.D. *Activated Carbon*. Kirk. (1992).
- [25] McCarty, L.B. *Activated charcoal for pesticide deactivation* University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). (2002).
- [26] Ashford, R.D. *Ashford's Dictionary of Industrial chemicals*. London. Wavelength. (1994).
- [27] Cho, E.H., and Pitt, C.H. The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, *The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.*, New York, NY. 114-133. (1983).
- [28] Sébastien Comte. Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité « Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique. Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse,(2004).
- [29] Louis Robert. Adsorption. Technique de l'ingénieur, Génie de procédé, Opération unitaire, J 2730.
- [30] Manceau, A., Marcus, M.A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils 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).
- [31] Slejko, F.L.(1985). *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, New York.
- [32] Whittaker, M.P.M and Grindstaff, L.I. (1974). Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [33] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, Eng Div. Am Soc Civil Eng (1963).

- [34] Mohammed Abdelbassat SLASLI. Thèse de doctorat. « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale », université de Neuchâtel, (2002).
- [35] Radke, C.J. and Prausnitz, J.M. Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. *Industrial Engineering and Chemistry Research*; 11, 445. (1972).
- [36] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).