



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE DE MASTER EN CHIMIE

Filière : CHIMIE

Spécialité : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

Thème

**ÉLIMINATION DU MÉTHYLE ORANGE (AO7) ET RÉACTIF
NOIR (RB5) DANS LES SOLUTIONS SIMPLES ET BINAIRES**

Présenté par :

Mr. BENSENADA ABDELKADER

Soutenu le 02/06/2015 devant le jury composé de :

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

Année Universitaire : 2014 / 2015

Résumé

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

Le Méthyle Orange (AO7) et le Réactif Noir (RB5) sont des colorants de synthèse largement utilisés dans les industries algériennes de textile et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

Pour remédier à ce problème, des procédés chimiques sont utilisés mais restent insuffisants. Cependant, l'utilisation de matériaux adsorbants naturels à base de charbon actif, fait l'objet de travail de beaucoup de chercheurs.

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

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

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	(9)

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 : Partie expérimentale

IV.1. Choix des Molécules étudiées.....	(24)
IV.1.1. Méthyle Orange II (AO7)	(24)
IV.1.2. Réactif Noir 5 (RB5)	(25)
IV.2. Dosage par spectrophotométrie.....	(27)
IV.2.1. Loi d'absorption.....	(27)
IV.2.1.1. Loi de Beer-Lambert.....	(28)

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	(28)
IV.2.2.1. Courbe d'étalonnage de Méthyle Orange et Réactif Noir.....	(29)
IV.3. L'étude de l'adsorption du AO7 et RB5 dans la solution simple.....	(29)
IV.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption.....	(30)
IV.4. Effet de la dose de l'adsorbant.....	(31)
IV.5 Influence du pH sur l'adsorption du AO7 et RB5.....	(32)
IV.6.Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du AO7 et RB5.....	(34)
IV.7 Isotherme d'adsorption du AO7 et RB5.....	(36)
IV.8.Cinétique d'adsorption du AO7 et RB5.....	(39)
IV.9.Etude de l'adsorption du AO7 et RB5 dans le mélange binaire.....	(42)
IV.9.1 .Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire.....	(42)
IV.10 Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 490 nm.....	(48)
IV.11.Courbe d'étalonnage du Réactif Noir à 600nm.....	(49)
IV.12.Effet de C_0 des colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire.....	(51)
Conclusion.....	(56)

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'anthracène (Fig I.1) montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [6].

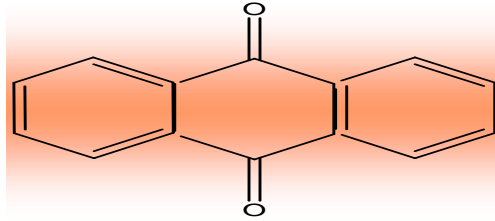


Figure I.1. Squelette anthraquinonique.

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].

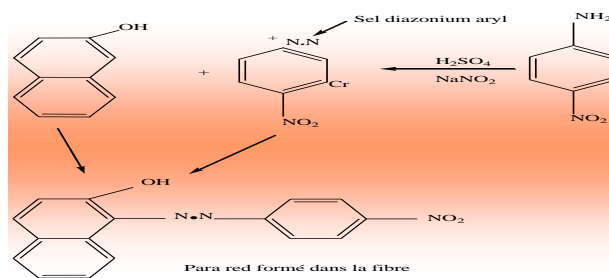


Figure I. 2. Squelette azoïque.

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].

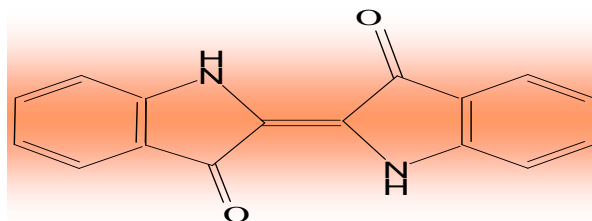


Figure I.3. Squelette indigoïde.

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].

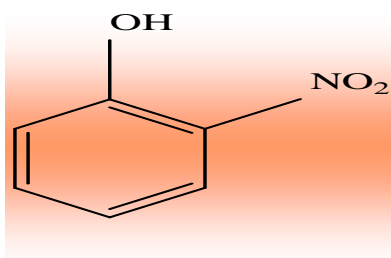


Figure I. 4. Squelette denitrosés.

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 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 [13,11].

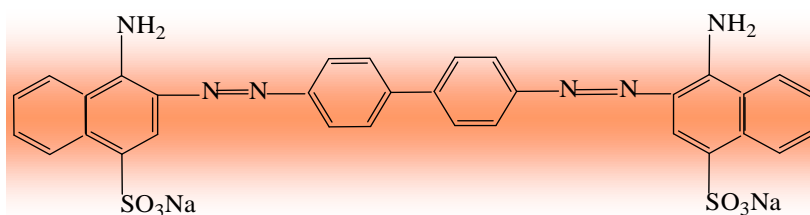


Figure I.5. Squelette de Rouge Congo.

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].

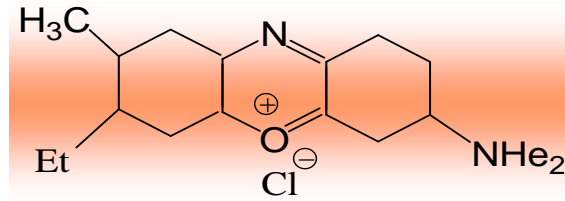


Figure I.6. Squelette de bleu Capri.

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 autres classes 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 adsorbants

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.

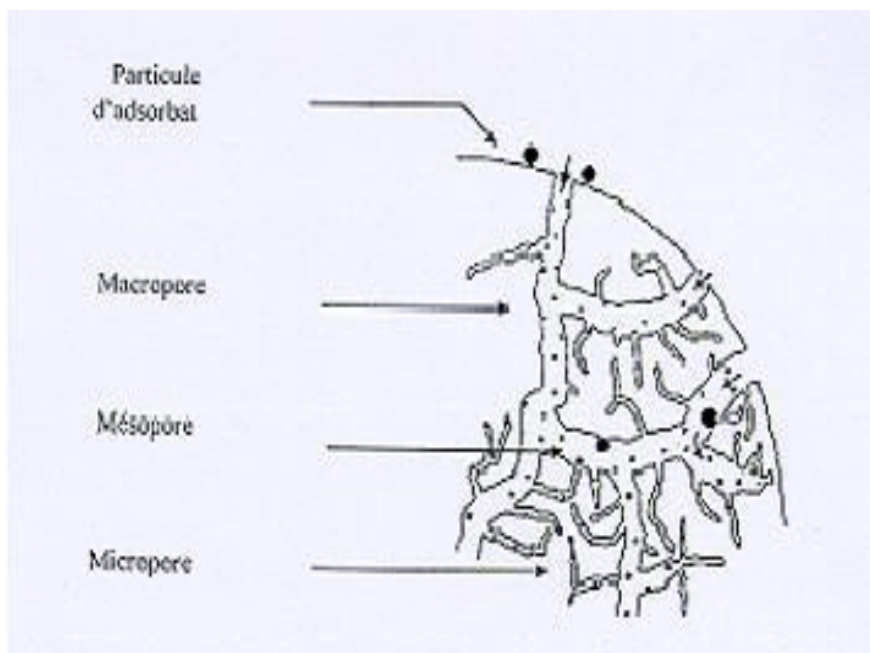
Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un charbon actif: ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offert à l'adsorption (tableau II.1) Les macropores et les mésopores 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 la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée.

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

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

II.2.2.3 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.
- 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.

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 , $CO...$).

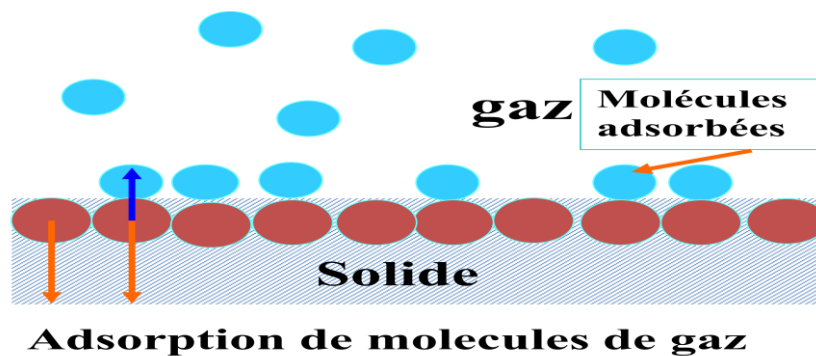


Figure III.1. Principe du phénomène de l'adsorption.

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.

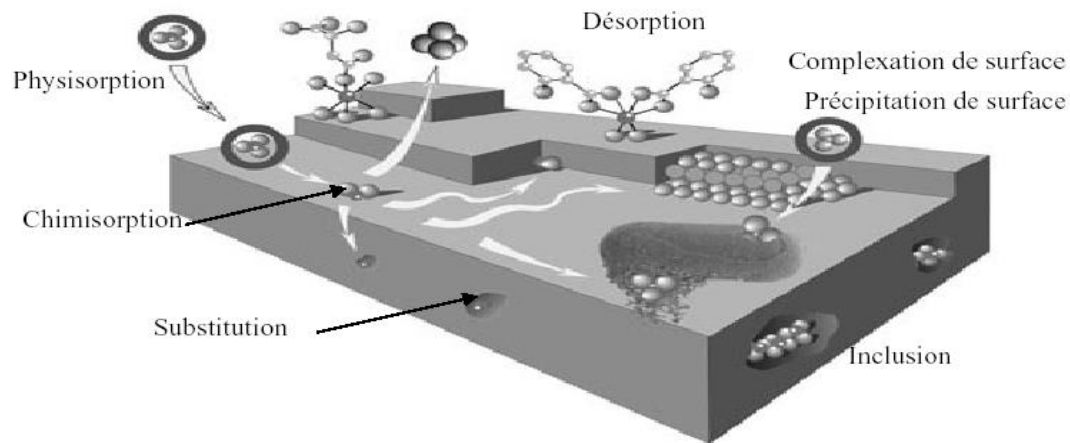


Figure III.2. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [30].

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 mono-moléculaire 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).

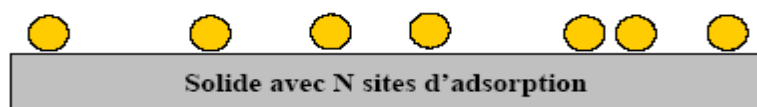


Figure III.3. Modèle d'adsorption en monocouche [32].

La représentation graphique de $C_e q_e / q_e$ en fonction de C_e 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.

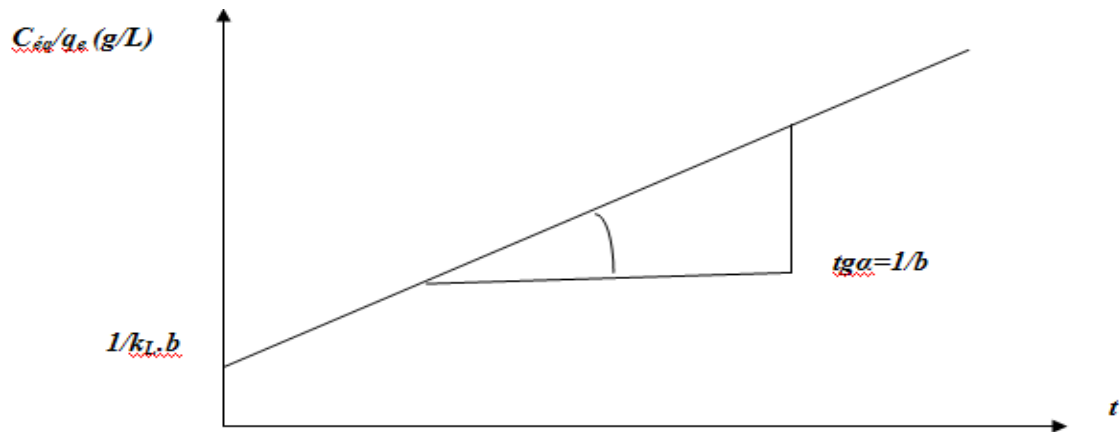


Figure III.4. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

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_F 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 $\log C_e$ 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/adsorbant 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 $\log(k_F)$.

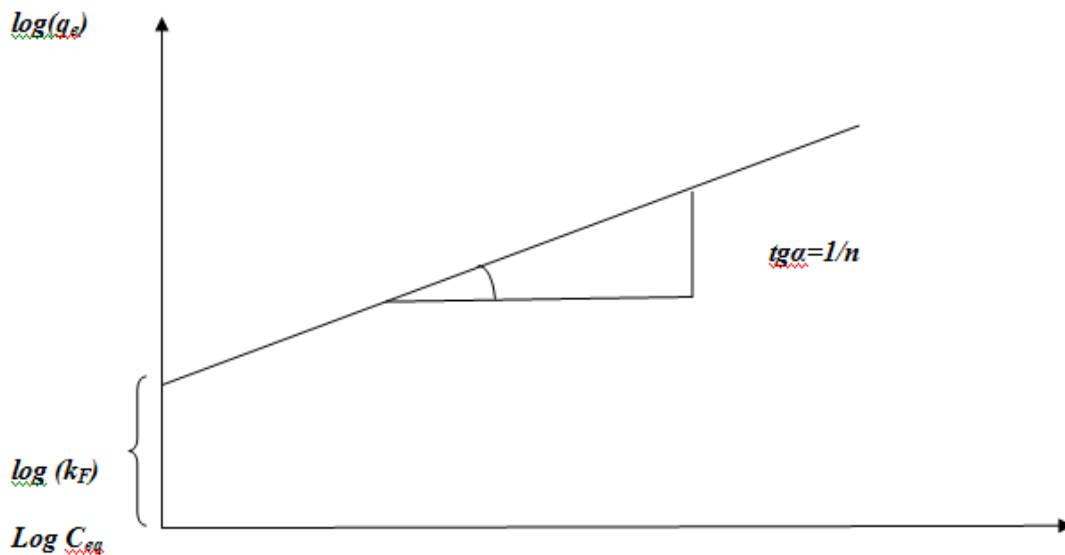


Figure III.5. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.

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

IV.1. Choix des Molécules étudiées

Nous avons axés notre étude sur les colorants synthétiques largement utilisés dans les industries algériennes du textile. Notre choix s'est porté sur le Méthyle Orange (AO7) et le Réactif Noir 5 (RB5). L'utilisation de ces colorants a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de traitement restent inefficaces et leur toxicité dans les eaux de rejets peut engendrer des problèmes de santé assez graves. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation.

IV.1.1.Méthyle Orange II (AO7) :

Le Méthyle Orange est synthétisé et commercialisé par l'entreprise FLUKA sous une appellation codée et commercialisée : Orange II sodium salt, le Méthyle Orange II est un colorant acide, soluble dans l'eau (11% à 30°C), utilisé dans les industries du textiles, cuir, papier et teinture. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques. C'est un colorant très toxique la valeur de la DL₅₀ pour les espèces rats est supérieure à 10000mg/kg.

Tableau IV. 1. Quelques propriétés physico-chimiques du Méthyle Orange II.

Propriétés	Méthyle Orange II (AO7)
Noms chimique	Sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzene sulfonate 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl)azo]benzenesulfonic acid, monosodium salt.
Numéro de CAS	633-96-5
Formule chimique	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Masse moléculaire	350 g/mol
λ_{\max}	485(nm)

Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux
Couleur	Brillant orange rougeâtre poudre
Odeur	inodore

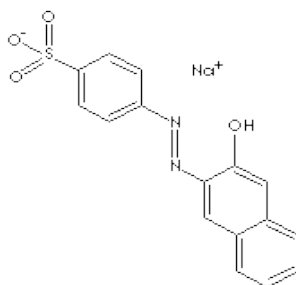


Figure IV.1 : Squelette de méthylorange(AO7).

IV.1.2. Réactif Noir 5 (RB5) :

Le Réactif Noir est synthétisé et commercialisé par l'entreprise SIGMA-ALDRICH sous une appellation codée et commercialisée : Reactive Black 5. Il rentre dans la catégorie des colorants acides azoïques, très solubles dans l'eau (200g/L à 80°C), et les solutions aqueuses.

Tableau IV.2. Quelques propriétés physico-chimiques du Réactif Noir (RB5).

Propriétés	Réactif Noir 5
Numéro de CAS	17095-24-8
Formule chimique	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Masse moléculaire	991.82
Point de fusion	>300 °C
Densité	1,21g / cm ³ à20° C

λ_{\max}	595 (nm)
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux
Couleur	Noir
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	550 mg /ml à 20 °C

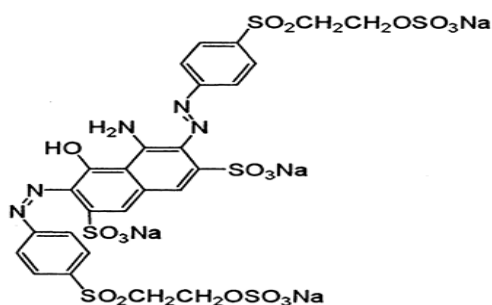


Figure IV.2 : Squelette de RéactifNoir5(RB5).

IV.2. 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 d'intensité lumineuse absorbé par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

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

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.

- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

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

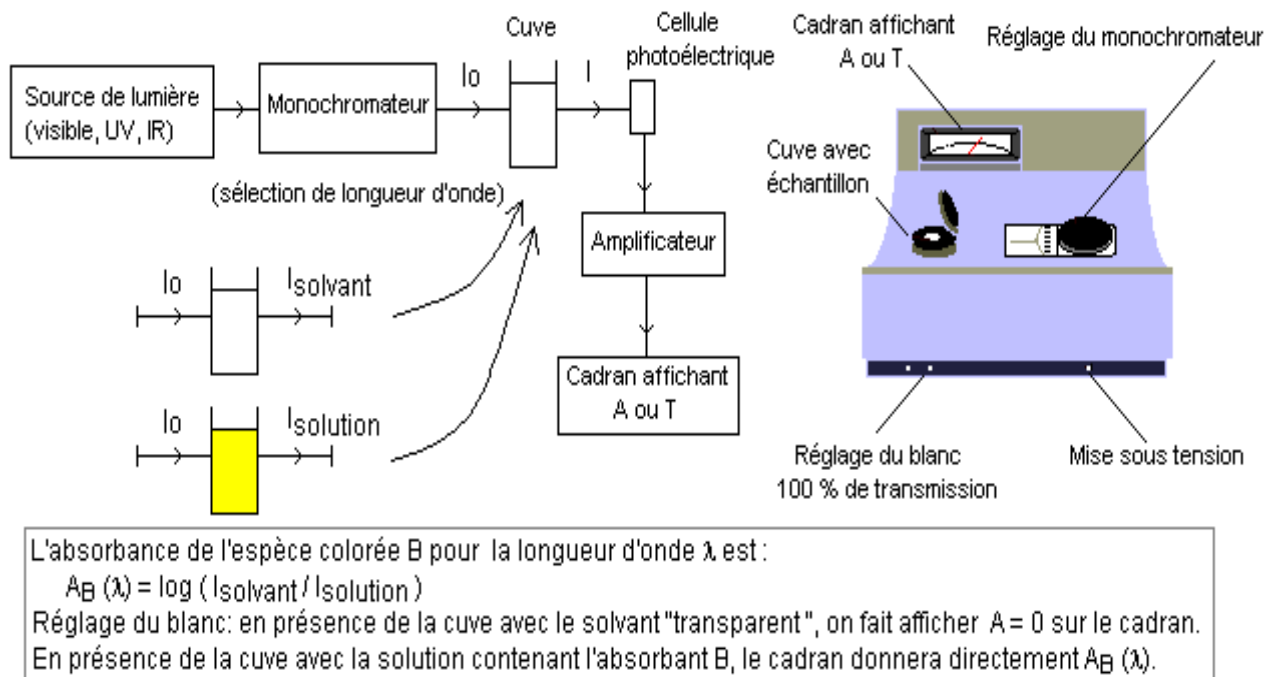


Figure IV.3. Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

IV.2.1. 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.2.1.1.Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur **L** de solution d'un corps adsorbant. Soit **I₀** la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et **I** la puissance rayonnante à la sortie, **C** la concentration du corps absorbant et **ε** l'épaisseur de la cuve.

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

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) = \epsilon L C \quad (30)$$

Avec:

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A : Absorbance ou densité optique.

C : Concentration massique du composé dosé.

I, I₀: Intensité du faisceau émergent et incident

ε: Coefficient d'extinction moléculaire.

L:Epaisseur de la cuve.

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du Méthyle Orange et Réactif Noir par spectrophotométrie, un balayage est nécessaire afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont 485 nm pour l'AO7 et 595 nm pour le RB5.

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

Nous établissons ainsi, par exemple, la droite de la courbe d'étalonnage du AO7 et RB5. Les résultats des absorbances sont regroupés dans le tableau IV.3 et représentés graphiquement sur la figure IV.3.

IV.2.2.1. Courbe d'étalonnage de Méthyle Orange et Réactif Noir.

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

Méthyle Orange (AO7)											
C ₀ (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
Abs	0	0.129	0.22	0.313	0.456	0.592	0.734	0.845	0.91	1.037	
Réactif Noir (RB5)											
C ₀ (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Abs	0.00	0.021	0.041	0.062	0.089	0.118	0.143	0.165	0.179	0.199	0.224

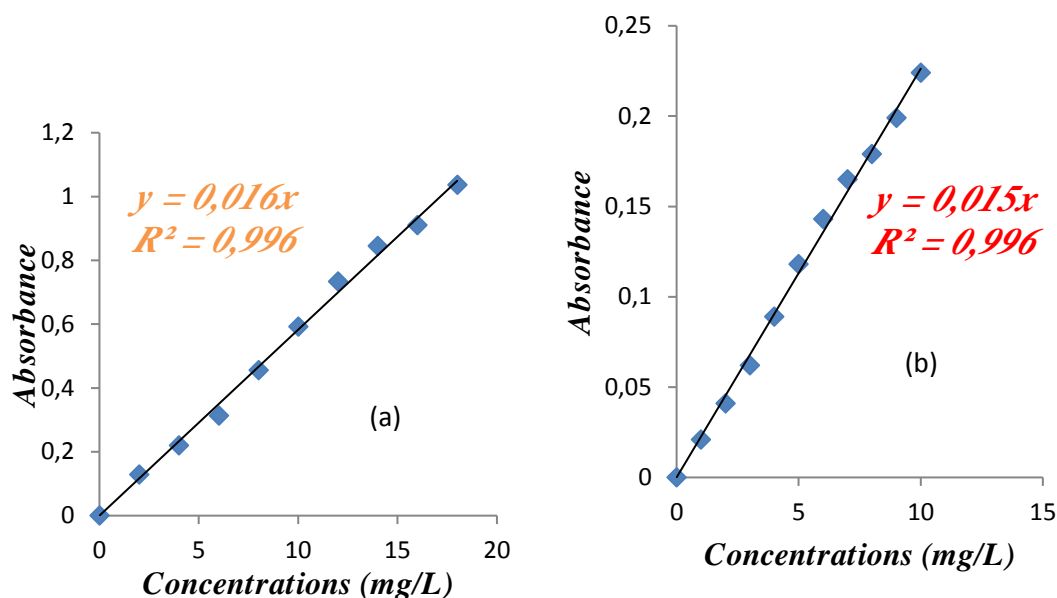


Figure IV.4. Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange (a) et Réactif Noir (b)

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

$A = 0.016 C$ et $A = 0.015 C$ pour déterminer la concentration en Méthyle Orange et Réactif Noir successivement d'une solution donné.

IV.3. L'étude de l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir dans la solution simple.

Dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir dans la solution simple (1 colorant) pour pouvoir comparer l'adsorption de ce dernier avec

celle d'une solution binaire (2 colorants), pour cela il faut étudier l'influence de quelques paramètres tels que le temps, la dose, le pH et la température sur l'adsorption.

IV.3.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbant nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système discontinu. Cette étude a été menée dans le but de déterminer le taux d'élimination du Méthyle Orange et Réactif Noir depuis leur mise en contact jusqu'à 240 min d'agitation.

Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25mL prélevés de la solution du Méthyle Orange et Réactif Noir de concentrations choisies arbitrairement pour chaque adsorbant. Les solutions sont mises en contact successivement avec 0.1g de charbon actif. Les solutions ont été analysées au bout de 15min jusqu'à 240min. La centrifugation en vue de la séparation du charbon actif et de l'adsorbant a été effectuée à 2600 tr/min pendant 15 minutes dans une centrifugeuse. Les concentrations résiduelles des centrifugeât sont déterminées par l'analyse spectrophotométrique.

Pour confirmer le temps d'équilibre pour notre adsorbant, on a étudié deux concentrations dont les résultats obtenus pour la première concentration sont regroupés dans le tableau IV.4 représentés graphiquement sur la figure IV.5, et pour la deuxième concentration représentés dans l'annexe A.

Tableau IV.4. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif commercial RIDHEL.

Temps (min)	Méthylorange (400mg/l)		Réactif Noir (300mg/l)	
	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
15	20.88	89.56	21.87	92.71
30	19.00	90.50	20.60	93.13
60	13.13	93.44	10.47	96.51
120	11.00	94.50	8.00	97.33
180	12.50	93.75	7.80	97.40
240	15.94	92.03	10.93	96.36

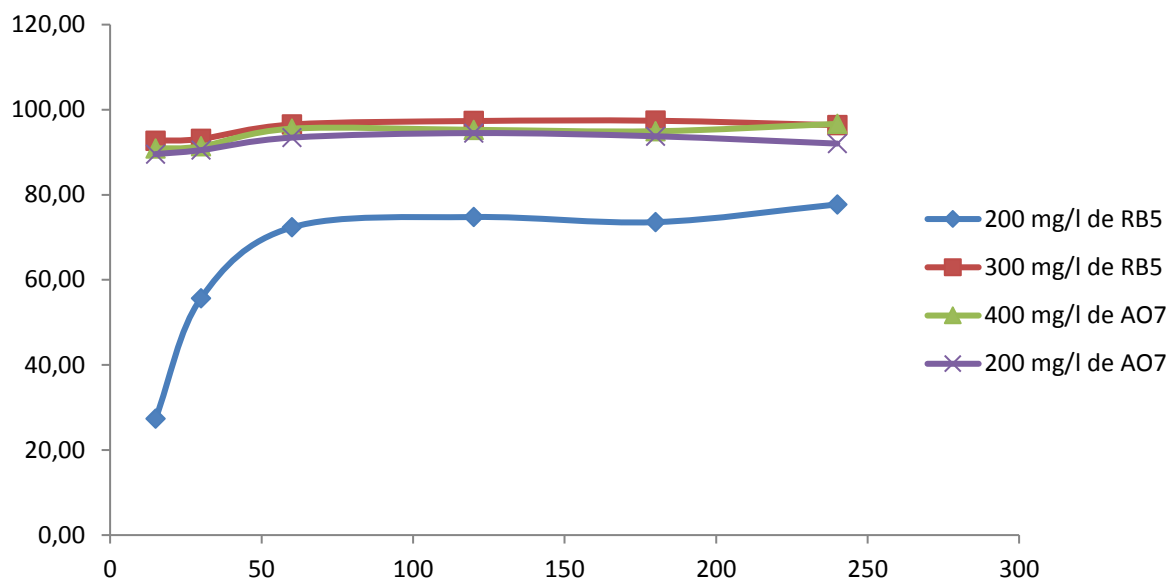


Figure IV.5. Taux d'élimination du AO7 et RB5 en fonction du temps.

La figure IV.5 montre les résultats obtenus d'adsorption pour le Méthylorange et Réactif Noir par le charbon actif. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente avec le 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 **120 min**

IV.4. 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 16 g/L pendant un temps déterminé préalablement (2h). Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du taux d'élimination du AO7 et RB5.

Tableau IV.6. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif.

La dose (g/L)	Méthyle Orange (600 mg/L)		Réactif Noir (200mg/L)	
	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
2	185	69,17	14,27	92,87
4	42,19	92,97	6,53	96,73
8	33,50	94,42	9,13	95,43
12	20,69	96,55	7,53	96,23
16	52,06	91,32	17,07	91,47

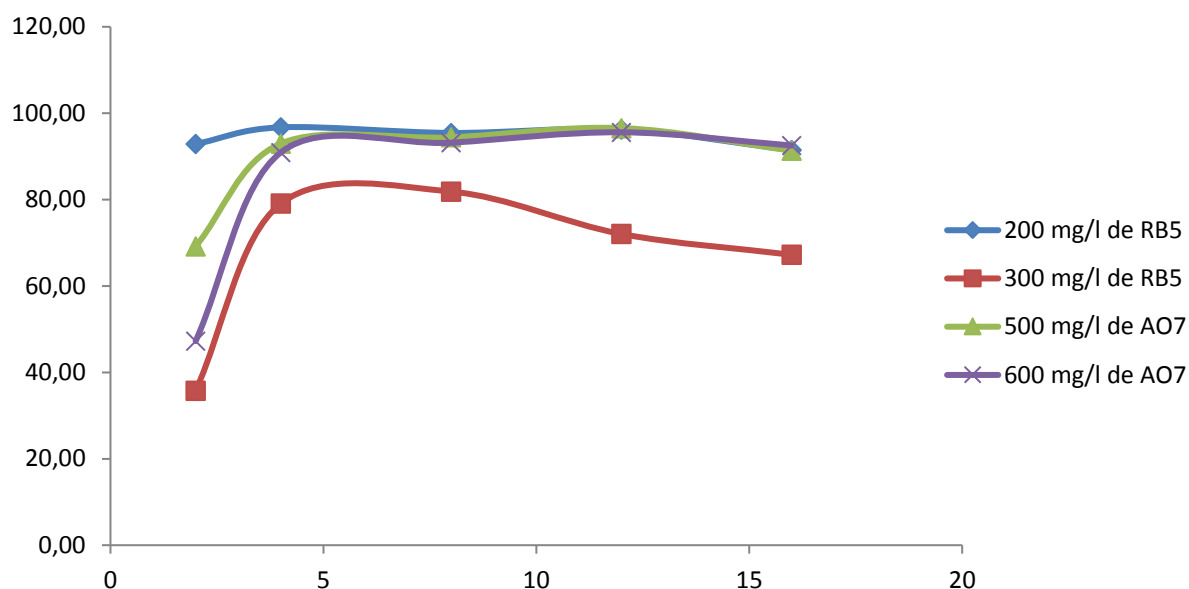


Figure IV.7. Taux d'élimination de l'AO7 et RB5 en fonction de la dose.

La figure IV.7 montre que le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée, le pourcentage d'élimination le plus élevé est de **4g/L** pour les deux colorants AO7 et RB5.

IV.5 Influence du pH sur l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir

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

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

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

Dans une série de béchers, nous avons introduit 25 ml de solution connue de Méthyle Orange et Réactif Noir, la gamme de pH a été choisit afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant, le pH est ajusté dans le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés auxquelles on ajoute une masse de poudre de charbon actif

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

Nous avons étudiés trois gammes de pH pour l'adsorption du Méthylorange et Réactif Noir, une gamme de pH acide de 2, 4 et 6.1 et 6.25 qui sont le pH de la solution du Méthylorange et Réactif Noir successivement, une gamme de pH basique de 9, 12 et finalement le pH neutre.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir en fonction du pH sont rassemblés dans le tableau IV.7 et représentés graphiquement dans la figure IV.8.

Tableau IV.7. Influence du pH de la solution initiale sur l'adsorption du Méthyle Orange (500 mg/L) et Réactif Noir (300 mg/L).

pH	Méthyle Orange (500mg/L)		Réactif Noir (300mg/L)	
	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
2	1,94	99,52	8,67	97,11
4	2,56	99,36	27,80	90,73
6.1(AO7)6.25(RB5)	20,81	94,80	49,07	83,64
7	26,50	93,38	52,00	82,67
9	38,88	90,28	57,33	80,89
12	39,44	90,14	8,67	97,11

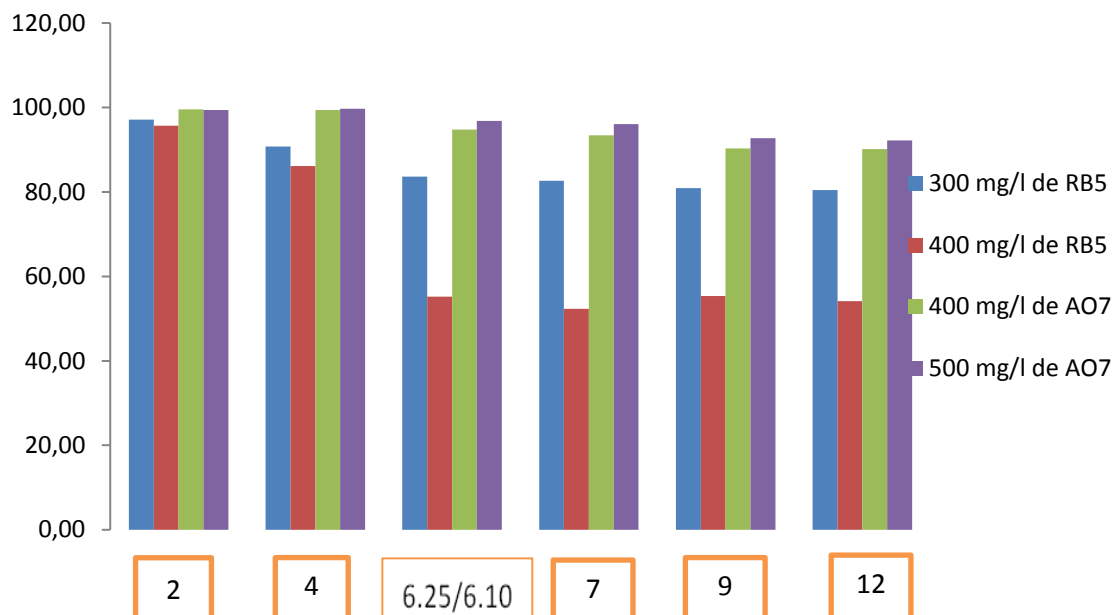


Figure IV.8. Taux d'élimination du Méthyle Orange (500 mg/l) et Réactif Noir (300 mg/l) en fonction du pH.

On peut observer sur la figure IV.8 que les meilleurs pourcentages d'éliminations du AO7 et RB5 sont obtenus à des valeurs de pH acides. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro. Pour le charbon actif commercial RIDHEL, le pH_{pcz} est de 6,4. A un pH inférieur à ce point, la charge à la surface du charbon actif est positive, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des anions de colorant, menant à une adsorption plus élevée. A un pH supérieur au pH_{pcz} , la surface du charbon actif devient négative donc il y a une répulsion entre les ions OH^- dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption.

La figure IV.8 montre que le meilleur taux d'élimination du AO7 et RB5 est obtenu à une valeur de pH acide (**pH =2**).

IV.6. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir

Dans le but d'étudier l'influence des différentes températures sur l'adsorption du colorant méthylorange et réactif Noir, une masse déterminée de l'adsorbant a été mise en suspension dans une solution de 25 ml de méthyle Orange et réactif Noir. 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.8 et représentés sur la figure IV.9.

Tableau IV.8. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du AO7 et RB5.

T(K)	Méthyle Orange (700mg/l)		Réactif Noir (400mg/l)	
	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%	Céq (mg/L)	Taux d'élimination%
298	5,94	99,15	20,33	94,92
303	2,81	99,60	16,80	95,80
313	1,25	99,82	9,47	97,63

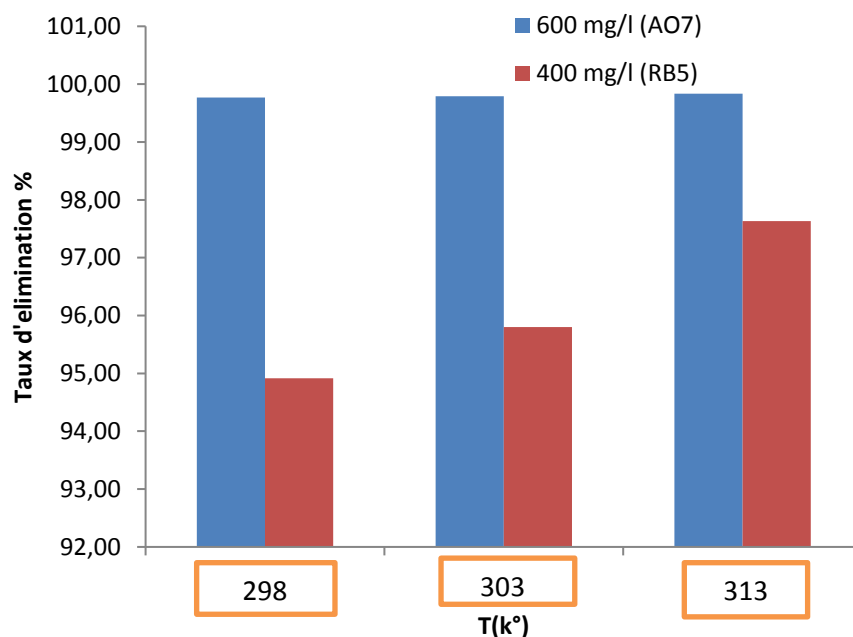


Figure. IV.9. Effet de la température sur l'adsorption du méthyle orange et réactif Noir.

La figure IV.8 montre que le taux d'élimination du colorant AO7 et RB5 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.

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 (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

Tableau IV.9 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir.

Adsorbants	Concentration (mg/L)	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
AO7	600	-11.619	-12.055	-13.055	0.0013	0.036
AO7	700	-8.361	-10.039	-12.85	0.00088	0.032
RB5	400	-3.817	-4.385	-6.072	0.04	0.15
RB5	500	-2.075	-2.724	-3.0809	0.03	0.11

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 ΔH positives, ce qui implique que c'est un processus endothermique.

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

IV.7 Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir

Le temps, la dose, et le pH, ces paramètres ont été choisis arbitrairement pour établir l'isotherme d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir sur le charbon actif RIDHEL, 25mL des solutions de concentrations initiales allant de 200 à 1800 mg/L (AO7), 100 a 1000 mg/l (RB5) ont été mélangé avec une dose optimale de charbon actif 4 g/L, l'ensemble est agité pendant un temps déterminé préalablement.

Les résultats d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir sont tabulés dans l'annexe A, et représentés graphiquement sur les figures IV.10 et IV.11

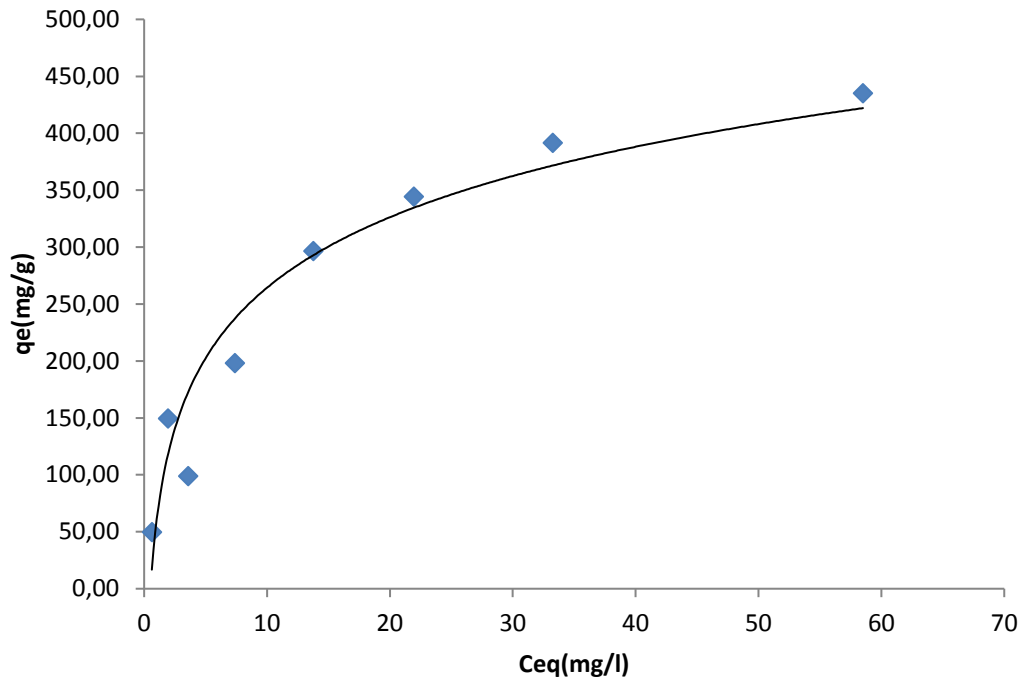


Figure. IV.10. Isotherme d'adsorption du Méthyle Orange.

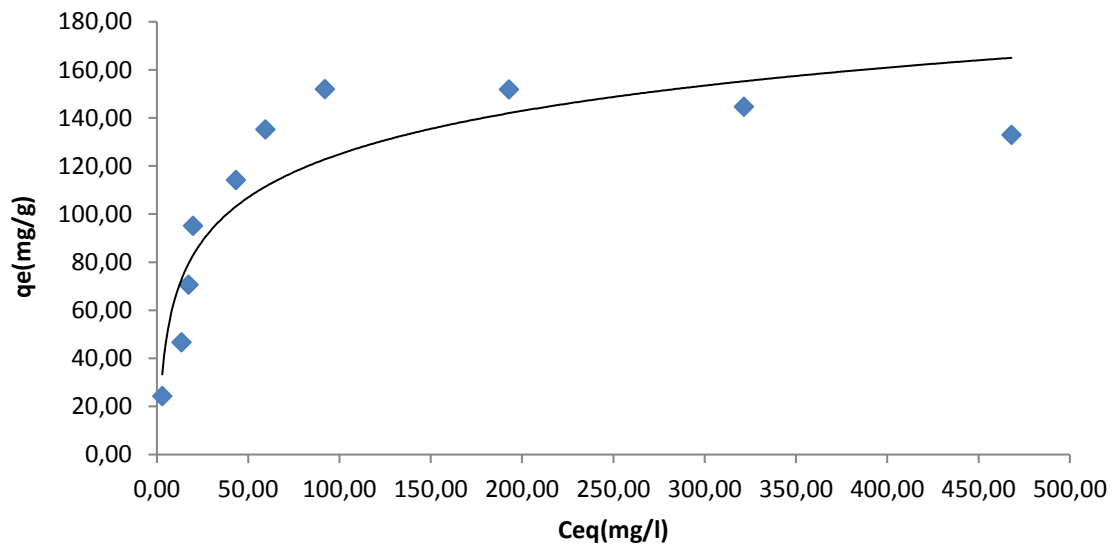


Figure. IV.11. Isotherme d'adsorption du Réactif Noir.

Les figures IV.10 et IV.11 représentent les isothermes d'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif. Il montre que :

- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du AO7 et RB5 augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide, et
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption du charbon actif. Les figures montrent que cette capacité d'adsorption fortement de la nature du charbon actif utilisé.

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

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich est représentée sur les figures IV.12 et IV.13 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 .

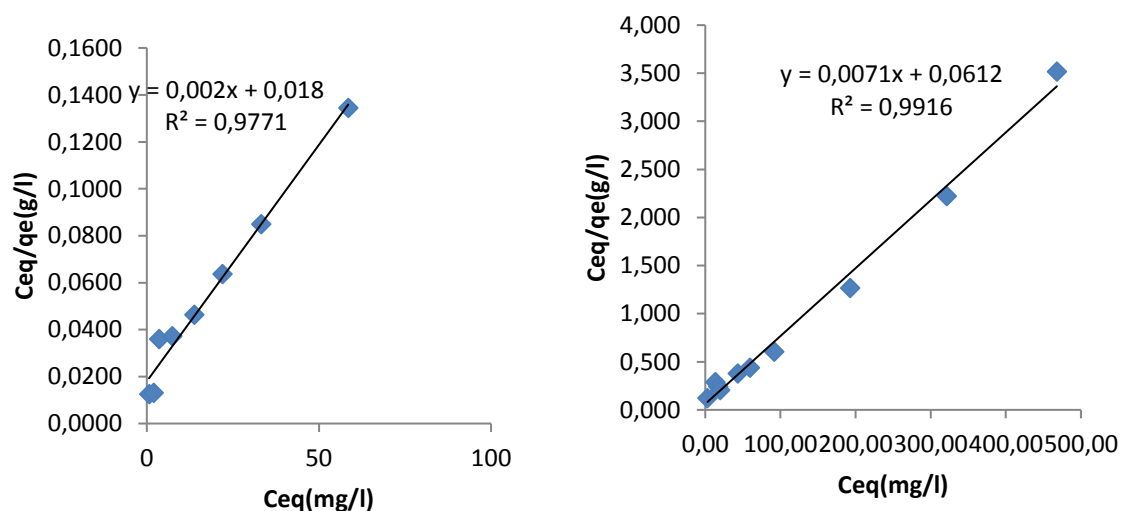


Figure. IV.12. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption Méthyle Orange et Réactif Noir.

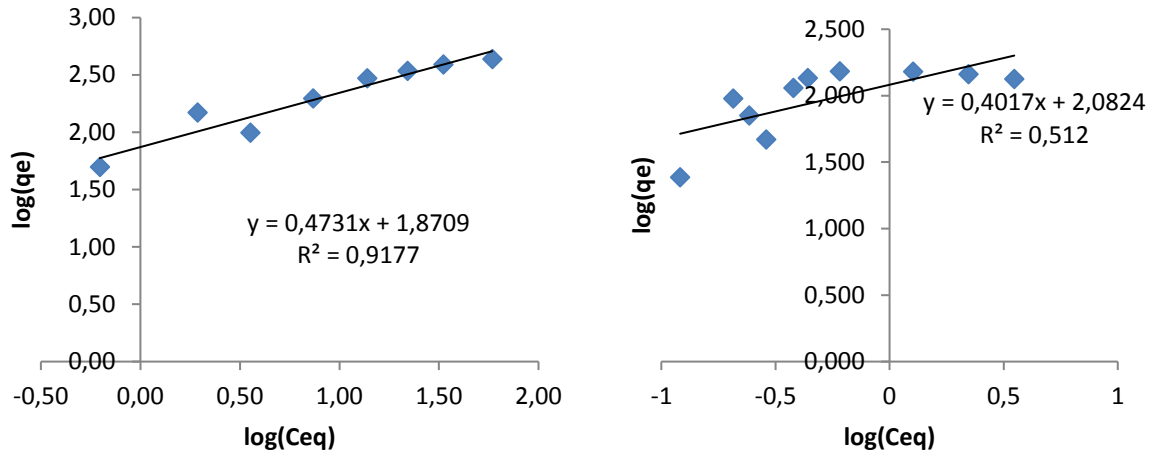


Figure. IV.13. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Méthyle Orange et Réactif Noir

Tableau IV.10: Constantes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du AO7 et RB5

	Méthyle Orange	Réactif Noir		Méthyle Orange	Réactif Noir
Equation de Langmuir	$y = 0,002x + 0,018$	$y = 0,007x + 0,061$	Equation de Freundlich	$y = 0,473x + 1,870$	$y = 0,401x + 2,082$
b (mg/g)	500	142.857	n	2.114	2.493
K (L/mg)	0.111	1.000001	K	74.131	120.781
R²	0.971	0.991	R²	0.917	0.512

Il est montré sur le tableau IV.10 que ces isothermes obéit au modèle de Langmuir avec un Coefficient de corrélation satisfaisant par contre, le modèle de Freundlich n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du AO7 et RB5.

IV.8. Cinétique d'adsorption du Rouge du Méthyle Orange et Réactif Noir

La démarche précédente a été suivie pour la détermination l'ordre de la réaction d'adsorption du AO7 et RB5 avec le charbon actif.

Nous présentons à titre d'exemple la représentation graphique de deux modèles de cinétique pour l'élimination du AO7 et RB5 par le charbon actif et les résultats de cinétique de tous les systèmes étudiés, sont regroupés sous forme tabulaire pour des raisons de clarté de ce travail dans l'annexe A.

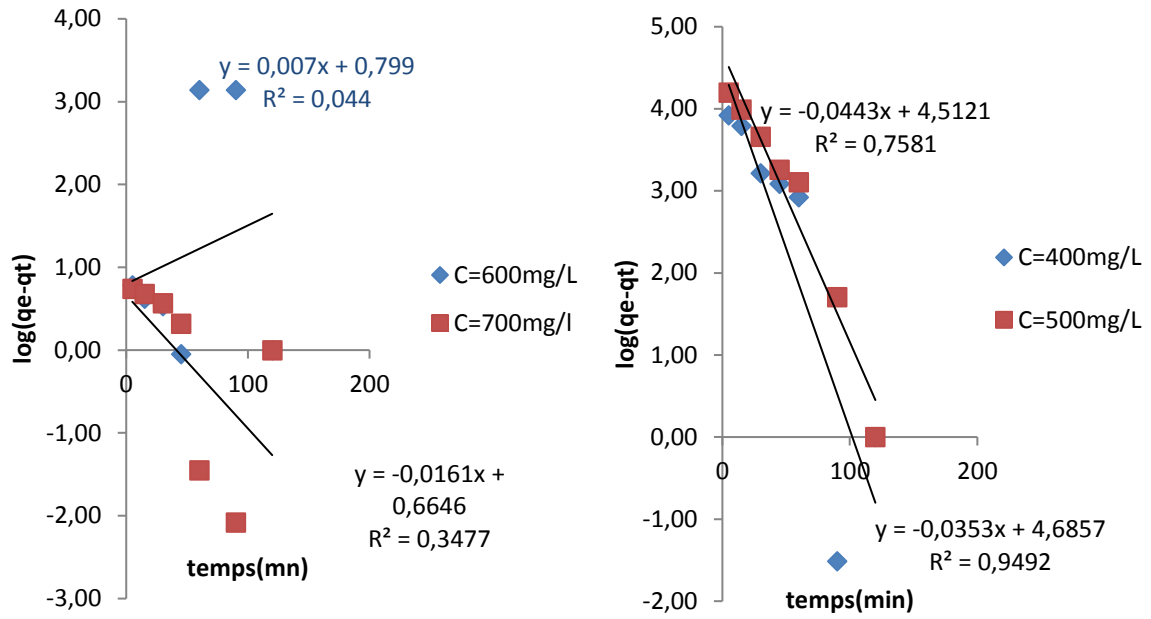


Figure. IV.14 Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif.

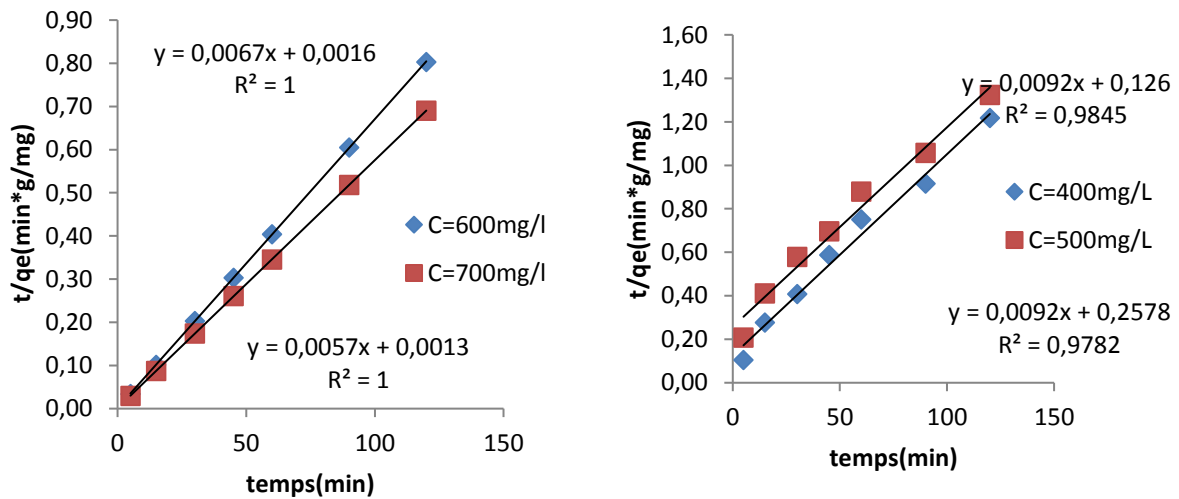


Figure. IV.15 Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif.

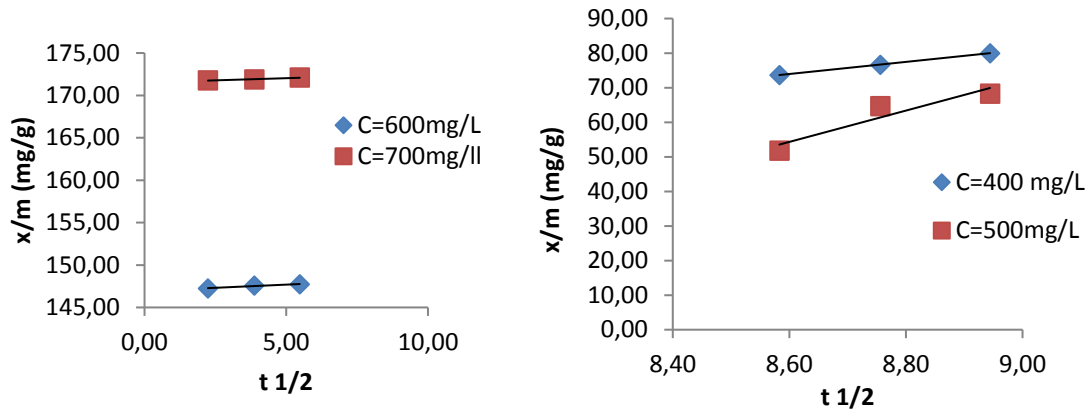


Figure. IV.16 Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination Méthyle Orange et Réactif Noir par le charbon actif.

Tableau. IV.11. Résultats de cinétique d'adsorption du AO7 et RB5 par le charbon actif.

AO7			RB5				
Système	RIDHEL		Système	RIDHEL			
Co (mg/L)	600	700	Co (mg/L)	400	500		
q_{exp} (mg/g)	149.44	173.86	q_{exp} (mg/g)	98.57	90.67		
Pseudo 1 ^{ier} ordre	q_e (calc) (mg/g)	2.22	1.94	Pseudo 1 ^{ier} ordre	q_e (calc) (mg/g)	9.11	10.31
	K_1	1.84	0.036		K_1	0.101	0.080
	R^2	0.44	0.35		R^2	0.758	0.949
Pseudo 2 ^{ième} ordre	q_e (calc) (mg/g)	166.67	200.00	Pseudo 2 ^{ième} ordre	q_e (calc) (mg/g)	91.1	108.31
	K_2 (g/mg.min)	0.035	0.025		K_2 (g/mg.min)	0.0006	0.0003
	R^2	1	1		R^2	0.984	0.978
Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min ^{1/2})	0.101	0.149	Diffusion intraparticulaire	K_{init} (mg/g.min ^{1/2})	16.93	11.19
	C	171.5	146.9		C	70.48	15.42
	R^2	0.97	0.97		R^2	0.997	0.982

L'ajustement linéaire de $\log(q_e - q_t)$ ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de q_e , $calc$ et q_e , exp . Par contre le tracé de t/q_t en fonction de t donne une bonne droite avec un coefficient de régression $R^2 > 0,99$, confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du AO7 et RB5. Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux.

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

IV.9. Etude de l'adsorption du Méthyle Orange et Réactif Noir dans le mélange binaire

L'élimination de la couleur à partir des eaux usées provenant des différentes industries est un sujet d'actualité et de discussion dans le monde, la couleur est utilisée dans l'industrie du textile, céramique, plastique et cosmétique sans oublier l'agroalimentaire. Environ 15% des colorants produits sont rejetés avec les eaux usées c'est-à-dire dans l'environnement. Pour simuler ces rejets nous avons mélangé deux colorants qui sont le Méthylorange et le Réactif Noir 5 pour obtenir une solution de rejet artificiel complexe.

IV.9.1 .Etude spectrophotométrique UV/Visible du mélange binaire

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

***L'analyse du Méthyle Orange et Réactif Noir dans les solutions renfermant un seul soluté**

Les spectres d'absorption des solutions du Méthyle Orange et Réactif Noir dans les solutions à soluté unique ont été enregistrés entre 300 et 700 nm. Les longueurs d'onde

maximales (λ_{\max}) du Méthylorange et Réactif Noir ont été déterminées de 485 et 595 nm respectivement et les courbes d'étalonnages ont été établies au λ_{\max} pour chaque colorant.

***L'analyse simultanée du Méthyle Orange et Réactif Noir dans le mélange binaire**

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

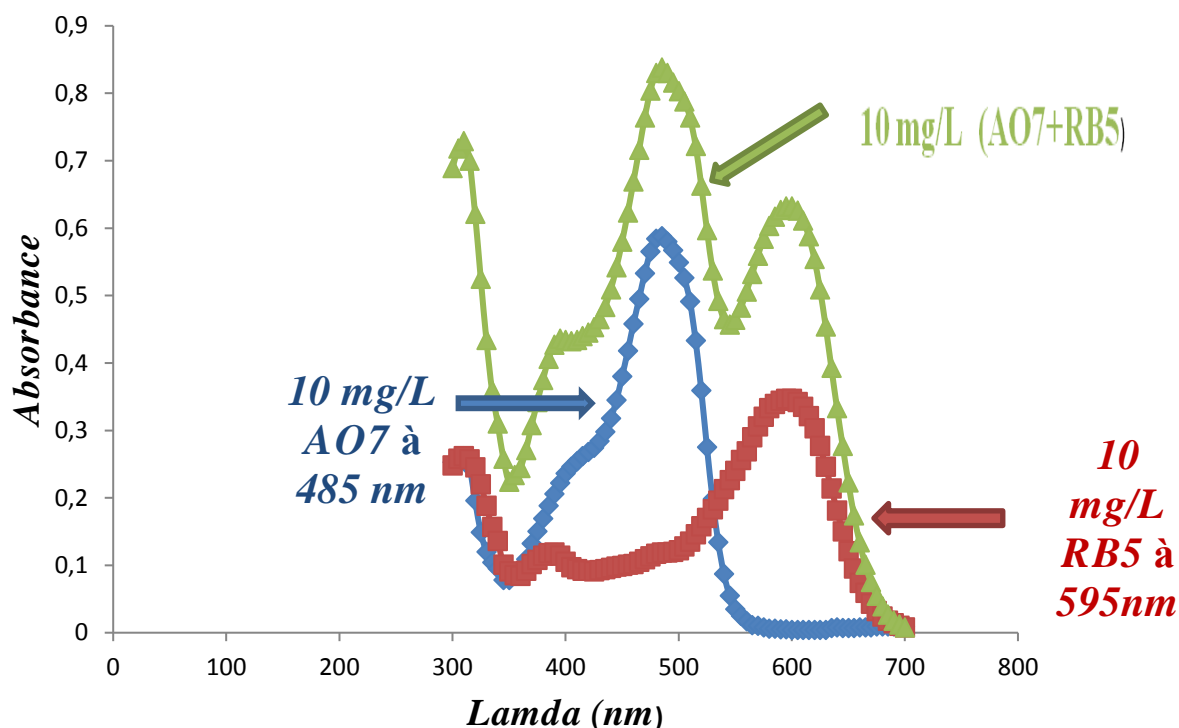


Figure. IV.17. Spectres d'absorption du méthylorange et réactif Noir dans les solutions simples et binaires ($C_{\text{initial en colorant}}=10\text{mg/L}$).

La figure **IV.17** montre les spectres d'absorption Méthyle Orange et Réactif Noir dans le mélange binaire. Un recouvrement des spectres est observé. Les maximums des absorbances des colorants méthylorange et réactif black dans leur solution simple ont été obtenus à 485 et 595 nm, respectivement.

Le recouvrement des spectres des deux colorants montre l'interférence entre le spectre du premier colorant et le spectre du deuxième colorant ainsi que leur concentration ne peut pas être déterminée par une mesure directe de leur absorbance dans le mélange et par

conséquent ce n'est pas possible de déterminer la quantité des deux colorants dans le mélange binaire.

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

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

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

Tableau. IV.12 Résultats de la méthode de la première dérivée pour le Méthylorange et Réactif Noir dans les solutions simples et binaires.

λ (nm) (AO7)	$dA/d\lambda$ (AO7)	λ (nm) (RB5)	$dA/d\lambda$ (RB5)	$dA/d\lambda$ (AO7+RB5)
300,0000	0,0016	300,0000	0,002	0,0058
305,0000	0,0002	305,0000	0,0008	0,0022
310,0000	-0,0032	310,0000	-0,001	-0,0058
325,0000	-0,01	325,0000	-0,0024	-0,0158
320,0000	-0,0094	320,0000	-0,005	-0,0192
325,0000	-0,0058	325,0000	-0,0064	-0,0182
335,0000	-0,0032	335,0000	-0,0062	-0,015
335,0000	-0,0018	335,0000	-0,0042	-0,0098
340,0000	0	340,0000	-0,007	-0,0104
345,0000	0,0012	345,0000	-0,002	-0,0068
350,0000	0,0018	350,0000	-0,0012	0,002
355,0000	0,0032	355,0000	-0,0002	0,002
360,0000	0,0046	360,0000	0,0016	0,0054
365,0000	0,0036	365,0000	0,002	0,0074
370,0000	0,0038	370,0000	0,0012	0,0068

375,0000	0,0038	375,0000	0,0012	0,0066
380,0000	0,0036	380,0000	0,0008	0,0062
385,0000	0,0032	385,0000	0,0002	0,0042
390,0000	0,0028	390,0000	-0,001	0,0018
395,0000	0,002	395,0000	-0,0018	-0,0004
400,0000	0,0016	400,0000	-0,0016	-0,0004
405,0000	0,0016	405,0000	-0,0006	0,0004
410,0000	0,0012	410,0000	-0,0004	0,0012
415,0000	0,0012	415,0000	0	0,001
420,0000	0,002	420,0000	-0,0002	0,0016
425,0000	0,0028	425,0000	0,0004	0,0024
430,0000	0,004	430,0000	0,0004	0,0036
435,0000	0,0054	435,0000	0,0002	0,0052
440,0000	0,007	440,0000	0,0004	0,0052
445,0000	0,0076	445,0000	0,0004	0,0066
450,0000	0,008	450,0000	0,0002	0,0076
455,0000	0,0074	455,0000	0,0004	0,0086
460,0000	0,0076	460,0000	0,0002	0,0092
465,0000	0,0064	465,0000	0,0006	0,0094
470,0000	0,0038	470,0000	0,0008	0,0096
475,0000	0,0008	475,0000	0,0008	0,008
480,0000	-0,0016	480,0000	0,0008	0,0052
485,0000	-0,0026	485,0000	0,0004	0,0016
490,0000	-0,0036	490,0000	0,0022	-0,0016
495,0000	-0,0026	495,0000	0	-0,0026
495,0000	-0,0116	495,0000	0,0004	-0,0026

500,0000	-0,0148	500,0000	0,0012	-0,003
505,0000	-0,0168	505,0000	0,0014	-0,0048
510,0000	-0,0154	510,0000	0,0022	-0,0084
515,0000	-0,0128	515,0000	0,0024	-0,0118
520,0000	-0,0094	520,0000	0,0024	-0,0132
525,0000	-0,0064	525,0000	0,0026	-0,012
530,0000	-0,004	530,0000	0,0026	-0,009
535,0000	-0,002	535,0000	0,0034	-0,0054
540,0000	-0,0016	540,0000	0,0026	-0,0016
545,0000	-0,00114	545,0000	0,0026	-0,0016
550,0000	-0,00026	550,0000	0,0028	0,0014
555,0000	-0,0004	555,0000	0,0032	0,0036
560,0000	-0,0004	560,0000	0,0026	0,0048
565,0000	0	565,0000	0,0042	0,0052
570,0000	-0,0002	570,0000	0,0032	0,0054
575,0000	0	575,0000	0,0028	0,005
580,0000	-0,0002	580,0000	0,0026	0,0038
585,0000	0	585,0000	0,0012	0,0028
590,0000	0	590,0000	0,001	0,002
595,0000	0	595,0000	0,0006	0,001
600,0000	0	600,0000	0	0
605,0000	0	605,0000	-0,0014	-0,0014
610,0000	0,0006	610,0000	-0,0018	-0,0014
615,0000	0,0002	615,0000	-0,0028	-0,0046
620,0000	-0,0002	620,0000	-0,0036	-0,0068
625,0000	0	625,0000	-0,0052	-0,009

625,0000	0	625,0000	-0,0062	-0,011
630,0000	0,0002	630,0000	-0,0064	-0,0122
635,0000	0	635,0000	-0,0066	-0,012
640,0000	0	640,0000	-0,0062	-0,0112
645,0000	0,0002	645,0000	-0,0058	-0,0108
650,0000	0	650,0000	-0,0052	-0,0098
655,0000	0	655,0000	-0,0042	-0,008
660,0000	0	660,0000	-0,003	-0,0066
665,0000	0	665,0000	-0,0032	-0,0052
670,0000	0	670,0000	-0,0022	-0,004
675,0000		675,0000	-0,0016	-0,0032
680,0000	1,29E-05	680,0000	-0,0012	-0,0024
685,0000	0	685,0000	-0,0008	-0,0018
690,0000	0	690,0000	-0,0008	-0,0012
695,0000		695,0000	-0,0004	-0,0008
700,0000	0	700,0000	0	0

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

- Le Méthylorange peut être déterminé à 490 nm en présence du Réactif Noir ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro.
- Le Réactif Noir peut être déterminé à 600 nm en présence du Méthylorange ou la variation de l'absorbance de ce dernier est égale à zéro.

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

Les concentrations du Méthylorange et Réactif Black dans le mélange sont déterminées par les courbes d'étalonnage aux longueurs d'onde déterminées par la méthode de la première dérivée (490 et 600nm).

IV.10 Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 490 nm

Tableau IV.13 Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Méthylorange $\lambda_{\max} = 490$ nm.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
C₀(mg/L)	2	4	5	6	7	8	9	10
Absorbance	0.123	0.194	0.242	0.309	0.380	0.478	0.470	0.522

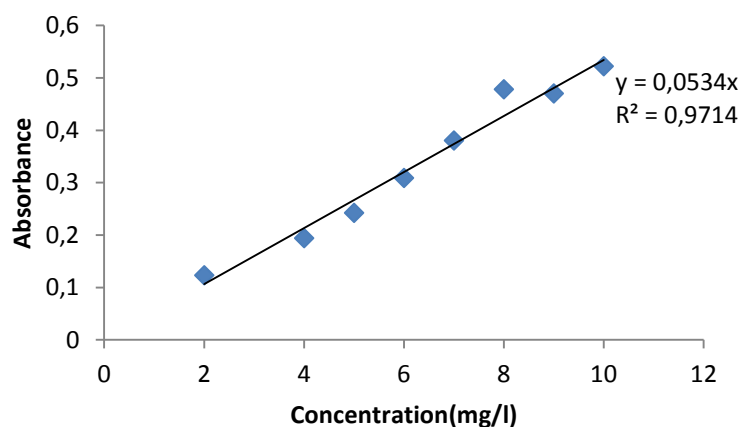


Figure IV.18. Courbe d'étalonnage du Méthyle Orange à 490nm

On constate que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0.97 représentant un bon ajustement linéaire. On utilise l'équation $A=0.053 C$ pour déterminer la concentration en Méthylorange dans le mélange binaire.

IV.11.Courbe d'étalonnage du Réactif Noir à 600nm

Tableau IV.14. Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Réactif

Black $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8
C₀ (mg/L)	2	4	5	6	7	8	9	10
Absorbance	0.05	0.127	0.178	0.184	0.226	0.252	0.27	0.339

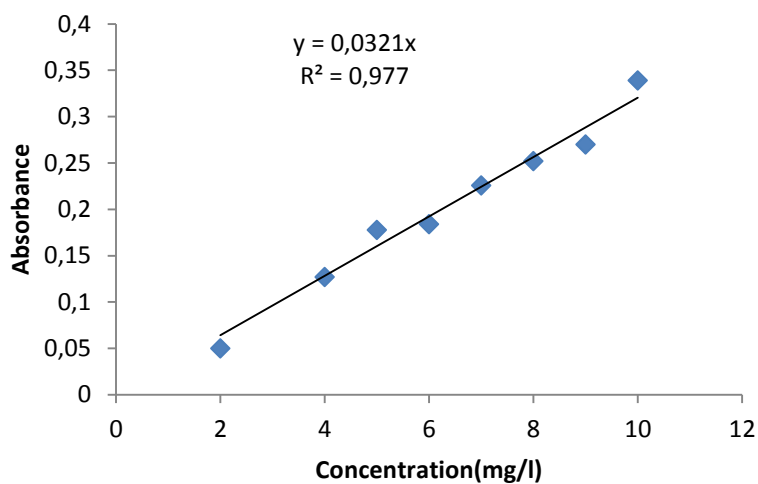


Figure IV.19. Courbe d'étalonnage du Réactif Noir à 600nm.

La régression linéaire a donné $A = 0.032C$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.977$ ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer les concentrations inconnues du Réactif Black dans le mélange binaire.

Le tableau 15 résume les résultats de la récupération, l'erreur et la moyenne des erreurs pour toutes les variations faites de concentrations des colorants dans le mélange tel que :

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

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

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

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

Tableau IV.15. Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du Méthyle Orange et Réactif Noir dans le mélange binaire.

Concentration théorique (mg/L)		Concentration mesurée (mg/L)		Récupération (%)		Erreur (%)	
C (AO7)	C (RB5)	C (AO7)	C (RB5)	C (AO7)	C (RB5)	C (AO7)	C (RB5)
6	4	5.9434	4.0313	99.057	100.78	-0.943	0.7813
6	6	6.2264	6.2188	103.77	103.65	3.7736	3.6458
6	8	6	8.2813	100	103.52	0	3.5156
6	10	6.3019	10.25	105.33	102.5	5.0315	2.5
6	12	6.0566	12.50	100.94	104.17	0.9434	4.1667
4	6	4	6	100	100	0	0
8	6	8.2075	5.9375	102.59	98.958	2.5943	-1.042
10	6	10.245	6.0936	102.45	101.56	2.4528	1.5625
12	6	12.321	6.1563	102.67	102.6	2.673	102.6
4	4	4.1132	3.9063	102.83	97.656	2.8302	97.656
8	8	8.0189	8.2188	100.24	102.73	0.2358	102.73
12	12	12.434	12.063	103.62	100.52	3.6164	100.52
					C (%)	1.35	1.94

Comme on peut le constater dans le tableau 14, les valeurs des R (%) pour les deux colorants dans le mélange binaire sont dans la gamme de 97,65% à 105,33% et la moyenne des erreurs de 1.35 et 1.94 % pour le Méthyle Orange et le Réactif Noir, respectivement.

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

IV.12.Effet de la concentration initiale des colorants sur l'adsorption dans le mélange binaire

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

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

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

Pour cela, des volumes de 25 mL sont prélevés de la solution concernée de concentrations connues choisies arbitrairement pour le mélange Méthyle Orange et le Réactif Noir à pH égale à 2 et mélangés avec 0,1 g de charbon actif à température constante. L'ensemble est agité pendant 2 heures. La séparation est effectuée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse, pendant 15 minutes. Les concentrations résiduelles ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS.

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

Les tableaux IV.16 et IV.17 suivant représentent les résultats d'adsorption du mélange par le charbon actif.

Tableau IV.16. Résultats de l'adsorption du Réactif Noir en absence et en présence du Méthyle Orange (charbon actif).

Co (RB5) (mg/L)	Co (AO7) (mg/L)	Céq (RB5) (mg/L)	Céq (AO7) (mg/L)	Céq _(t) (mg/L)	qe (RB5) (mg/g)	qe(AO7) (mg/g)	qe _(t) (mg/g)	(%) (RB5)	(%) (AO7)	(%) _t
100	0	1,69	0	1,69	24,57	0	24,57	99,946	0	99,94
200	0	5,25	0	5,25	48,68	0	48,68	99,916	0	99,91
300	0	7,78	0	7,78	73,05	0	73,05	99,917	0	99,91
400	0	12,19	0	12,19	96,95	0	96,95	99,9025	0	99,90
100	100	2,72	0,89	3,61	24,32	24,77	49,09	99,913	99,11	99,51
200	100	7,78	1,02	8,80	48,05	24,74	72,79	99,87	98,98	99,42
300	100	9,09	4,21	13,30	72,72	23,94	96,67	99,90	95,79	97,84
400	100	13,31	4,55	17,86	96,67	23,86	120,53	99,89	95,452	97,67
100	200	7,38	7,40	14,77	23,15	48,15	71,30	99,76	96,30	98,03
200	200	11,22	11,66	22,88	47,19	47,08	94,28	99,82	94,16	96,99
300	200	11,84	12,83	24,67	72,03	46,79	118,83	99,87	93,58	96,72
400	200	24,22	18,74	42,95	93,94	45,31	139,26	99,80	90,63	95,21
100	300	9,41	8,72	18,12	22,64	72,82	95,46	99,69	97,09	98,93
200	300	13,25	13,00	26,25	46,68	71,75	118,43	99,78	95,66	97,72
300	300	15,13	14,72	29,84	71,21	71,32	142,53	99,83	95,09	97,46
400	300	20,81	15,00	35,81	94,79	71,25	166,04	99,83	95	97,41
100	400	19,94	6,57	26,50	20,01	98,35	118,37	99,36	98,35	98,86
200	400	20,41	7,08	27,48	44,89	98,23	143,12	99,67	98,23	98,95
300	400	22,75	7,34	30,09	69,312	98,16	167,47	99,75	98,16	98,96
400	400	25,22	7,58	32,80	93,69	98,10	191,79	99,79	98,10	98,95

Tableau .IV.17. Résultats de l'adsorption du Méthyle Orange en absence et en présence du Réactif Noir (charbon actif).

Co (AO7) (mg/L)	Co (RB5) (mg/L)	Céq (AO7) (mg/L)	Céq (RB5) (mg/L)	Céq _(t) (mg/L)	qe (AO7) (mg/g)	qe(RB5) (mg/g)	qe _(t) (mg/g)	(%) (AO7)	(%) (RB5)	(%) _t
100	0	4,716	0	4,71	23,82	0	23,82	99,75	0	99,75
200	0	4,28	0	4,28	48,92	0	48,92	99,88	0	99,88
300	0	0,83	0	0,83	74,79	0	74,79	99,98	0	99,98
400	0	1,64	0	1,64	99,58	0	99,58	99,97	0	99,97
100	100	0,06	8,3125	8,38	24,98	24,98	49,96	99,99	99,73	99,86
200	100	0,03	9,375	9,40	49,99	24,99	74,98	99,99	99,7	99,84
300	100	3,45	12,0625	15,51	74,13	24,13	98,27	99,93	99,61	99,77
400	100	3,471	12,6875	16,15	99,13	24,13	123,26	99,95	99,59	99,77
100	200	0,75	14,03125	14,78	24,81	49,81	74,62	99,96	99,77	99,86
200	200	0,79	14,78125	15,57	49,80	49,80	99,60	99,97	99,76	99,87
300	200	3,37	15,9375	19,31	74,15	49,15	123,31	99,94	99,74	99,84
400	200	4,62	16,5	21,12	98,84	48,84	147,68	99,93	99,73	99,83
100	300	6,33	19,62	25,96	23,41	73,41	96,83	99,66	99,79	99,72
200	300	7,60	19,75	27,35	48,09	73,09	121,19	99,79	99,78	99,79
300	300	6,11	15,03	21,14	73,47	73,47	146,94	99,89	99,83	99,86
400	300	4,94	13,59	18,53	98,76	73,76	172,52	99,93	99,85	99,89
100	400	6,56	19,53	26,09	23,35	98,35	121,71	99,65	99,84	60,85
200	400	7,33	21,5	28,83	48,16	98,16	146,33	99,80	99,82	73,16
300	400	7,03	20,40	27,48	73,23	98,23	171,46	99,87	99,83	85,73
400	400	7,58	25,21	32,80	98,10	98,10	196,20	99,89	99,79	98,10

Comme on peut le constater dans le tableau IV.16 pour l'adsorption du Réactif Noir en absence du Méthyle Orange par le charbon actif, les capacités d'adsorption du Réactif Noir dans la solution simple augmente de 24.56 à 96.95 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du Réactif Noir de 100 à 400 mg/L.

Mais dans la gamme de concentration 100 à 400mg/L du Réactif Noiret en présence de 100 mg/L de Méthyle Orange, la capacité d'adsorption est de 24.32 à 96.67 mg/g, et en présence de 200 mg/L de Méthyle Orange la capacité d'adsorption du Réactif Noir est de 49.81 à 48.84 mg/g. La capacité d'adsorption continue à diminuer avec l'augmentation de la concentration du deuxième colorant (méthylorange) dans le mélange, donc la capacité d'adsorption diminue en présence de l'autre colorant.

Dans le tableau IV.17, pour l'adsorption de l'AO7 par le charbon actif en absence et en présence du Réactif Noir, les capacités d'adsorption de l'AO7 dans la solution simple augmente de 23.82 à 99.85 mg/g avec l'augmentation de la concentration initiale du méthylorange de 100 à 400 mg/L.

Mais dans la gamme de concentration 100 à 400mg/L du AO7 et en présence de 300 mg/L de RB5, la capacité d'adsorption est de 23,41 à 98,76 mg/g. La capacité d'adsorption continue à diminuer avec l'augmentation de la concentration du deuxième colorant (RB5) dans le mélange, donc la capacité d'adsorption diminue en présence de l'autre colorant.

En comparant les capacités d'adsorption et les taux d'élimination du Méthyle Orange et réactif Noir, on peut conclure que l'AO7 s'adsorbe mieux que le RB5.

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

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

Liste des figures

- Figure 1. Squelette anthraquinonique.
- Figure 2. Squelette azoïque
- Figure 3. Squelette indigoïde.
- Figure 4. Squelette de nitrosés.
- Figure 5. Squelette de Rouge Congo.
- Figure 6. Squelette de bleu Capri.
- Figure 7. Charbon actif à base de noix de coco.
- Figure 8. Structure du charbon actif.
- Figure 9. Charbon actif en poudre.
- Figure 10. Charbon actif granulé.
- Figure 11. Représentation schématique d'une liaison $\beta(1 \rightarrow 4)$ de glucose (cellulose) [59].
- Figure 12. Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles.
- Figure 13. Structure de l'hémicellulose.
- Figure 14. Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques.
- Figure 15. Quelques groupements identifiés à la surface du charbon actif.
- Figure 16. Terres vinicoles.
- Figure 17. Grappe de raisin vert.
- Figure 18. Raisin rouge.
- Figure 19. Grappe de raisin noir.
- Figure 20. Grappes et feuilles de Cinsault.
- Figure 21. Pépins de raisin.
- Figure 22. Représentation linéaire de l'isotherme de BET.
- Figure 23. Classification selon Boehm.
- Figure 24. Principe du phénomène de l'adsorption.
- Figure 25. Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide.
- Figure 26 : Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre.
- Figure 27. Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre.
- Figure 28. Représentation linéaire du modèle cinétique de la diffusion intraparticule.
- Figure 29. Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après KNAPPE et SNOEYINK, 1995).
- Figure 30. Classification des isothermes selon Brunauer *et al.*

Liste des figures

- Figure 31. Modèle d'adsorption en monocouche.
- Figure 31. Représentation graphique de l'équation de Langmuir.
- Figure 32. Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.
- Figure 33. Modèle d'adsorption multicouche.
- Figure 34. Représentation graphique de l'isotherme de B.E.T.
- Figure 35. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin à l'état brut.
- Figure 36. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.
- Figure 37. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin activés chimiquement par l'hydroxyde de potassium.
- Figure 38. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin activés chimiquement et physiquement
- Figure 39. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin traités par le chlorure de calcium.
- Figure 40. Spectre infra rouge pour les pépins de raisin activés physiquement.
- Figure 41. Spectre infra rouge pour le charbon actif commercial Aldrich.
- Figure 42. Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés.
- Figure 43. Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Figure 44. Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activé physiquement, mixte et le charbon actif Aldrich.
- Figure 45. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Figure 46. Représentation linéaire du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activé physiquement, mixte et le charbon actif Aldrich.
- Figure 47. Valeurs de la surface spécifique accessible au Bleu de Méthylène des divers adsorbants étudiés.
- Figure 48. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.
- Figure 49. Représentation du pH_{pcz} pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.

Liste des figures

- Figure 50. Représentation du pH_{pcz} pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et le charbon actif Aldrich.
- Figure 51. Structure moléculaire du Rouge de Nylosane.
- Figure 52. Spectrophotomètre simplifié.
- Figure 53. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol.
- Figure 54. Courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane.
- Figure 55. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 56. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction du temps pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 57. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 58. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 59. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 61. Effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 62. Effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 63. Evolution de ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 64. Evolution de ln K_d en fonction de 1/T pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 65. Isothermes d'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 66. Isothermes d'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Figure 67. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H₃PO₄, KOH et CaCl₂.
- Figure 68. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich

Liste des figures

- Figure 69. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Figure 70. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol sur les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Figure 72. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'acide phosphorique.
- Figure 73. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Jaune de Supranol par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'acide phosphorique.
- Figure 74. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Jaune de Supranol par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'acide phosphorique.
- Figure 75. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Figure 76. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du temps pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 77. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction de la dose pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Figure 78. Taux d'élimination du Jaune de Supranol en fonction de la dose pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Figure 79. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH pour les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Figure 80. Taux d'élimination du Rouge de Nylosane en fonction du pH pour les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Figure 81. Effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Figure 82. Effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Figure 83. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Figure 84. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich

Liste des figures

- Figure 85. Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés par le H_3PO_4 , KOH et mixte
- Figure 86. Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin traités chimiquement par le $CaCl_2$.
- Figure 87. Isothermes d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement.
- Figure 88. Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane sur les pépins de raisin à l'état naturel, activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH, mixte et Aldrich
- Figure 89. Isothermes de Freundlich pour l'adsorption Rouge de Nylosane sur les pépins de raisin à l'état naturel, activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH, mixte et Aldrich.
- Figure 90. Isothermes de B.E.T pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin traités par le $CaCl_2$.
- Figure 91. Isothermes de B.E.T pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement
- Figure 93. Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du Rouge de Nylosane par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'hydroxyde de potassium
- Figure 94. Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination du Rouge de Nylosane par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'hydroxyde de potassium
- Figure 95. Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Rouge de Nylosane par le charbon actif issu des pépins de raisin activé par l'hydroxyde de potassium
- Figure 96. Spectres d'absorption du jaune de Supranol et rouge de Nylosane dans les solutions simples et binaires ($C_{initial\ en\ colorant}=10mg/L$)
- Figure 97. Courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol à 420nm.
- Figure 98. Courbe d'étalonnage du rouge de Nylosane à 530nm.
- Figure 99. Comparaison des résultats expérimentaux et des isothermes d'adsorption du jaune de Supranol dans la solution simple par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.
- Figure 100. Comparaison des résultats expérimentaux et des isothermes d'adsorption du rouge de Nylosane dans la solution simple par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.

Liste des figures

Figure 101. Isotherme d'adsorption non linéaire du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.

Figure 102. Isotherme d'adsorption non linéaire du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.

Figure 103. Comparaison des résultats expérimentaux et des isothermes d'adsorption du jaune de Supranol dans la solution simple par le charbon actif d'Aldrich.

Figure 104. Comparaison des résultats expérimentaux et des isothermes d'adsorption du rouge de Nylosane dans la solution simple par le charbon actif d'Aldrich.

Figure 105. Isotherme d'adsorption non linéaire du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par le charbon actif d'Aldrich.

Figure 106. Isotherme d'adsorption non linéaire du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par le charbon actif d'Aldrich.

Liste des tableaux

- Tableau 1. Différents adsorbants et leurs usages.
- Tableau 2. Désignation de maille selon la forme ASTM E11-95 et leurs équivalents (mm).
- Tableau 3. Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants
- Tableau 4. Demande de charbon actif aux États-Unis d'Amérique (tonnes).
- Tableau 5. Tailles des pores et surface spécifique des charbons actifs.
- Tableau 6. Valeurs de l'indice d'iode pour les différents adsorbants.
- Tableau 7. Résultats du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par les différents adsorbants.
- Tableau 8. Surface disponible au Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants.
- Tableau 9. Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants
- Tableau 10. Point de charge zéro des différents adsorbants.
- Tableau 11. Quelques propriétés physico-chimiques du Jaune de Supranol.
- Tableau 12. Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge de Nylosane
- Tableau 13. Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol $\lambda_{\max} = 405 \text{ nm}$.
- Tableau 14. Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Rouge de Nylosane $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$.
- Tableau 15. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et CaCl_2 .
- Tableau 16. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 17. Résultats du temps d'équilibre du Jaune de Supranol pour tous les adsorbants
- Tableau 18: Etude effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et CaCl_2 .

Liste des tableaux

Tableau 19: Etude effet de la dose sur l'adsorption du Jaune de Supranol par pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.

Tableau 20. Résultats de l'effet de la dose du Jaune de Supranol pour tous les adsorbants

Tableau 21. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$

Tableau 22. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich

Tableau 23. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les différents adsorbants étudiés.

Tableau 25. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$

Tableau 26. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.

Tableau 27. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.

Tableau 28. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.

Tableau 29. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.

Tableau 30. Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.

Tableau 31. Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.

Liste des tableaux

- Tableau 32. Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 33. Résultats de cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Tableau 34. Résultats de cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 35. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Tableau 36. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Jaune de Supranol par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Tableau 37. Résultats du temps d'équilibre du Rouge de Nylosane pour tous les adsorbants.
- Tableau 38. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Tableau 39: Etude effet de la dose sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Tableau 40. Résultats de l'effet de la dose du Rouge de Nylosane pour tous les adsorbants
- Tableau 41. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$
- Tableau 42. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption du Jaune de Supranol par pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 43. Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les différents adsorbants étudiés
- Tableau 44. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.

Liste des tableaux

- Tableau 45. Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 46. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Tableau 47. Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Tableau 48: Constantes de Langmuir pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés par le H_3PO_4 , KOH, mixte et Aldrich
- Tableau 49: Constantes de Freundlich pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin à l'état naturel et activés par le H_3PO_4 , KOH, mixte et Aldrich.
- Tableau 50. Constantes de B.E.T pour l'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin traités par le $CaCl_2$ et activés physiquement.
- Tableau 51. Résultats de cinétique d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés raisin à l'état naturel et activés chimiquement par le H_3PO_4 , KOH et $CaCl_2$.
- Tableau 52. Résultats de cinétique d'adsorption du Rouge de Nylosane par les pépins de raisin activés physiquement, mixte et charbon actif d'Aldrich
- Tableau 53. Résultats de la méthode de la première dérivée pour le jaune de Supranol et le rouge de Nylosane dans la solution simple et binaire.
- Tableau 54. Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Jaune de Supranol $\lambda_{max} = 420$ nm.
- Tableau 55. Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du rouge de Nylosane $\lambda_{max} = 530$ nm.
- Tableau 56. Résultats des récupérations, erreurs et le moyenne des erreurs du jaune de Supranol et rouge de Nylosane dans le mélange binaire.

Liste des tableaux

- Tableau 57. Résultats de l'adsorption du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.
- Tableau 58. Résultats de l'adsorption du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par le charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique.
- Tableau 59. Résultats de l'adsorption du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par le charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 60. Résultats de l'adsorption du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par le charbon actif d'Aldrich.
- Tableau 61. Effet de la concentration initiale sur les constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans le mélange binaire (charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique).
- Tableau 62. Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et calculées par le modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par (charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique).
- Tableau 63. Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et calculées par le modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par (charbon actif issu des pépins de raisin activés chimiquement par l'acide phosphorique).
- Tableau 64. Effet de la concentration initiale sur les constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich dans le mélange binaire (charbon actif d'Aldrich).
- Tableau 65. Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et calculées par le modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du jaune de Supranol en absence et en présence du rouge de Nylosane par (charbon actif d'Aldrich).
- Tableau 66. Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et calculées par le modèle de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du rouge de Nylosane en absence et en présence du jaune de Supranol par (charbon actif d'Aldrich).

L'orange de méthyle est un composé intensément coloré utilisé dans la teinture et l'impression des textiles. Il est également connu comme CI Orange acide 52, C.I. 13025, helianthine B, Orange III, orange, et tropaéoline D [1].

Les chimistes utilisent l'orange de méthyle comme indicateur dans le titrage de bases faibles avec des acides forts. Il passe du rouge (à pH 3,1) à l'orange-jaune (à pH 4,4)

Noir réactif 5 est un mélange de colorant azoïque pour les fibres cellulosiques avec une absorption λ max de 597nm.

Informations Techniques

Apparence: Poudre

État physique: Solide

Solubilité: Soluble dans l'eau (550 mg / ml à 20 ° C).

Stockage: Conserver à température ambiante

Point de fusion: > 300 ° C (lit.)

Densité: 1,21 g / cm³ à 20 ° C

Sécurité et informations de référence

WGK Allemagne: 3

RTECS: QJ6402500

PubChem CID: 9570329

Nombre MDL: MFCD00013464

Numéro CE: 241-164-5

Beilstein Registre: 8184406

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

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

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

La première partie a été consacrée à l'étude de l'adsorption du méthyle Orange et réactif Noir séparément dans les solutions simples. Cette étude a montré que le charbon actif commercial RIDHEL est capable d'adsorber efficacement ces substances.

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

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

CONCLUSION

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

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'adsorption du Méthyle Orange et réactif Noir dans le mélange binaire. La méthode de la première dérivée a été appliquée pour l'analyse de ces deux colorants dont leur spectre recouvert. Les valeurs de longueurs d'onde du AO7 et RB5 dans le mélange binaire sont de 490 et 600 nm respectivement tandis que dans la solution simple 485 et 595nm respectivement. Le charbon actif a une capacité d'adsorption plus élevée dans le système simple que binaire en raison de la présence de l'autre colorant dû à l'interaction antagonique entre ces colorants.

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

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

Tableau1. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du Méthyle Orange par le charbon actif commercial RIDELLE. ($C_0=400, 200\text{mg/L}$) de AO7.

temps(min)	abs	Céq (mg/L)	%d'élimination	x/m	abs	C(mg/L)	%	x/m
15	0,334	20,88	89,56	44,78	0,584	36,50	90,88	90,88
30	0,304	19,00	90,50	45,25	0,552	34,50	91,38	91,38
60	0,21	13,13	93,44	46,72	0,286	17,88	95,53	95,53
120	0,176	11,00	94,50	47,25	0,303	18,94	95,27	95,27
180	0,2	12,50	93,75	46,88	0,324	20,25	94,94	94,94
240	0,255	15,94	92,03	46,02	0,213	13,31	96,67	96,67

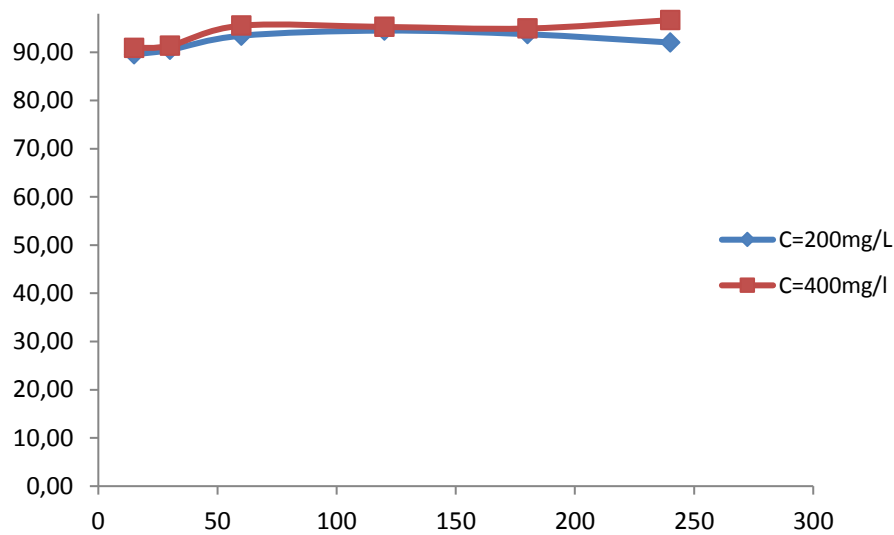


Figure 1

Tableau 2. Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du AO7.

dose (g/L)	abs	C (mg/L)	%	abs	C(mg/l)	%
2	0,296	185	69,17	0,422	263,75	47,25
4	0,675	42,19	92,97	0,681	45,40	90,92
8	0,536	33,50	94,42	0,512	34,13	93,17
12	0,331	20,69	96,55	0,331	22,07	95,59
16	0,833	52,06	91,32	0,561	37,40	92,52

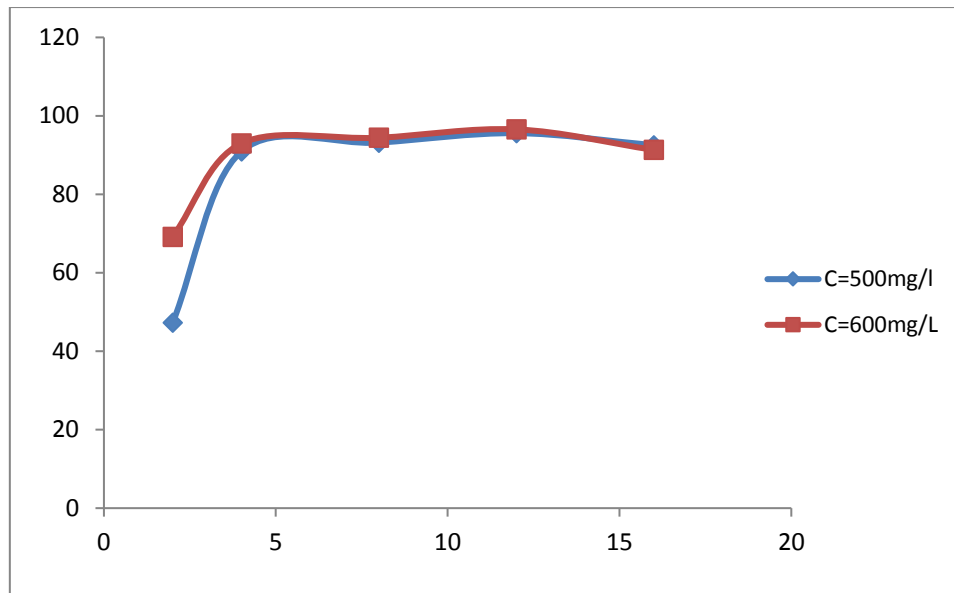


Figure 2

Tableau 3. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption d'AO7 (400, 500 mg/l).

pH	abs	Céq(mg/l)	%	abs	Céq(mg/l)	%
2	0,031	1,94	99,52	0,047	2,94	99,41
4	0,041	2,56	99,36	0,027	1,69	99,66
6,1	0,333	20,81	94,80	0,255	15,94	96,81
7	0,424	26,50	93,38	0,314	19,63	96,08
9	0,622	38,88	90,28	0,585	36,56	92,69
12	0,631	39,44	90,14	0,625	39,06	92,19

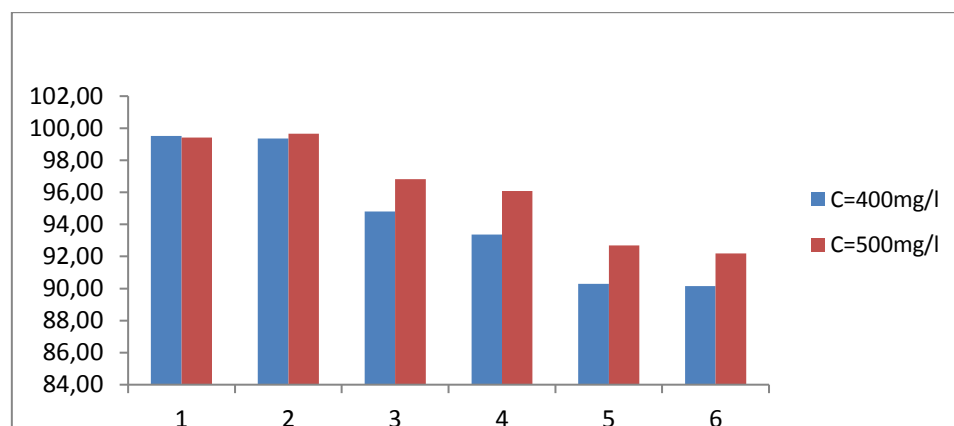


Figure 3

Tableau 4. Isotherme d'adsorption du AO7 (200,1800 mg/l).

Céq(mg/l)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	Céq/(x/m)	log (Céq)	log(x/m)
200	0,01	0,625	49,84	0,0125	-0,20	1,70
400	0,057	3,5625	99,11	0,0359	0,55	2,00
600	0,031	1,9375	149,52	0,0130	0,29	2,17
800	0,118	7,375	198,16	0,0372	0,87	2,30
1200	0,22	13,75	296,56	0,0464	1,14	2,47
1400	0,351	21,9375	344,52	0,0637	1,34	2,54
1600	0,532	33,25	391,69	0,0849	1,52	2,59
1800	0,936	58,5	435,38	0,1344	1,77	2,64

Tableau5. cinétique d'adsorption d'AO7 (600,700 mg/l)

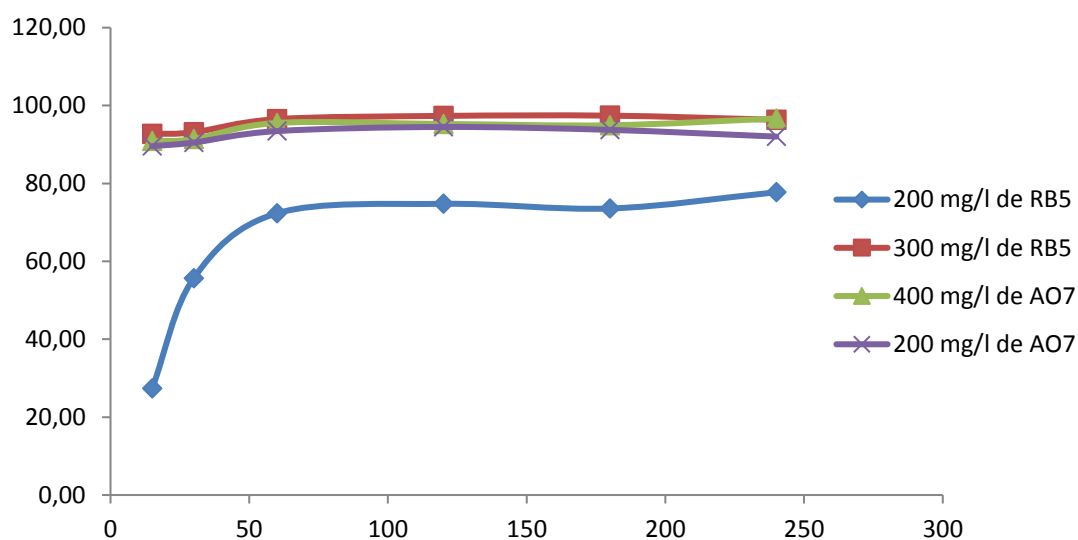
C=600mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	log(x/m)exp-(x/m)t		t/(x/m)	t1/2
5	0,176	11	147,25	0,78		0,03	2,24
15	0,155	9,6875	147,58	0,62		0,10	3,87
30	0,145	9,0625	147,73	0,53		0,20	5,48
45	0,097	6,0625	148,48	-0,05		0,30	6,71
60	0,089	5,5625	148,61	3,14		0,40	7,75
90	0,082	5,125	148,72	3,14		0,61	9,49
120	0,036	2,25	149,44	0,00		0,80	10,95
C=700mg/l							
t(min)	abs	Céq(mg/L)	x/m(mg/g)	log(x/m)exp-(x/m)t		t/(x/m)	t1/2
5	0,207	12,9375	171,77	0,7389567 2		0,03	2,24
15	0,199	12,4375	171,89	0,6773988 2		0,09	3,87
30	0,186	11,625	172,09	0,5685047 4		0,17	5,48
45	0,161	10,0625	172,48	0,3184537 3		0,26	6,71
60	0,088	5,5	173,63	- 1,4508328 8		0,35	7,75
90	0,081	5,0625	173,73	- 2,0794415 4		0,52	9,49
120	0,073	4,5625	173,86	0		0,69	10,95

Tableau 6. influence de température sur l'adsorbance de AO7 (600,700 mg/l).

C0=600mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/l)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,022	1,38	99,77	108,84	4,69	0,003356
303	0,02	1,25	99,79	119,75	4,79	0,003300
313	0,016	1,00	99,83	149,75	5,01	0,003195
C0=700mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/L)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,095	5,94	99,15	29,22	3,37	3,36
303	0,045	2,81	99,60	61,97	4,13	3,30
313	0,02	1,25	99,82	139,75	4,94	3,19

Tableau1. Etude du temps d'équilibre sur l'adsorption du réactif black par le charbon actif commercial RIDELLE. (C₀=200, 300mg/L) de RB5.

temps (min)	C ₀ =200 mg/L			C ₀ =300 mg/L		
	abs	Céq (mg/l)	%d'élimination	abs	Céq (mg/l)	%
15	0,218	145,33	27,33	0,328	21,87	92,71
30	0,133	88,67	55,67	0,309	20,60	93,13
60	0,083	55,33	72,33	0,157	10,47	96,51
120	0,757	50,47	74,77	0,12	8,00	97,33
180	0,793	52,87	73,57	0,117	7,80	97,40
240	0,668	44,53	77,73	0,164	10,93	96,36

Figure 1**Tableau 2.** Etude de l'effet de la dose sur l'adsorption du RB5 (C₀=200, 300mg/L).

m(g)	dose(g /l)	abs	Céq(mg /L)	%	x/m(mg/g)	abs	Céq(mg /l)	%	x/m(mg/g)
0,05	2	0,214	14,27	92,87	92,87	0,347	192,78	35,74	53,61
0,1	4	0,098	6,53	96,73	48,37	0,113	62,78	79,07	59,31
0,2	8	0,137	9,13	95,43	23,86	0,098	54,44	81,85	30,69
0,3	12	0,113	7,53	96,23	16,04	0,151	83,89	72,04	18,01
0,4	16	0,256	17,07	91,47	11,43	0,177	98,33	67,22	12,60

5

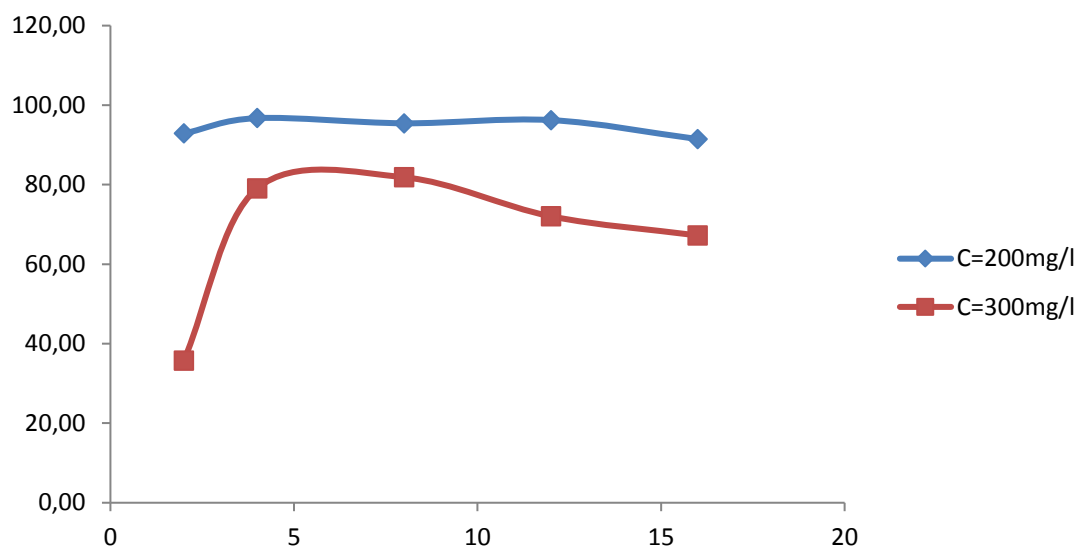


Figure 2

Tableau 3. Influence de pH de la solution initiale sur l'adsorption de RB5
(300, 400 mg/l).

pH	abs	Céq	%	abs	Céq(mg/l)	%
2	0,13	8,67	97,11	0,026	17,33	95,67
4	0,417	27,80	90,73	0,083	55,33	86,17
6,25	0,736	49,07	83,64	0,269	179,33	55,17
7	0,78	52,00	82,67	0,286	190,67	52,33
9	0,86	57,33	80,89	0,268	178,67	55,33

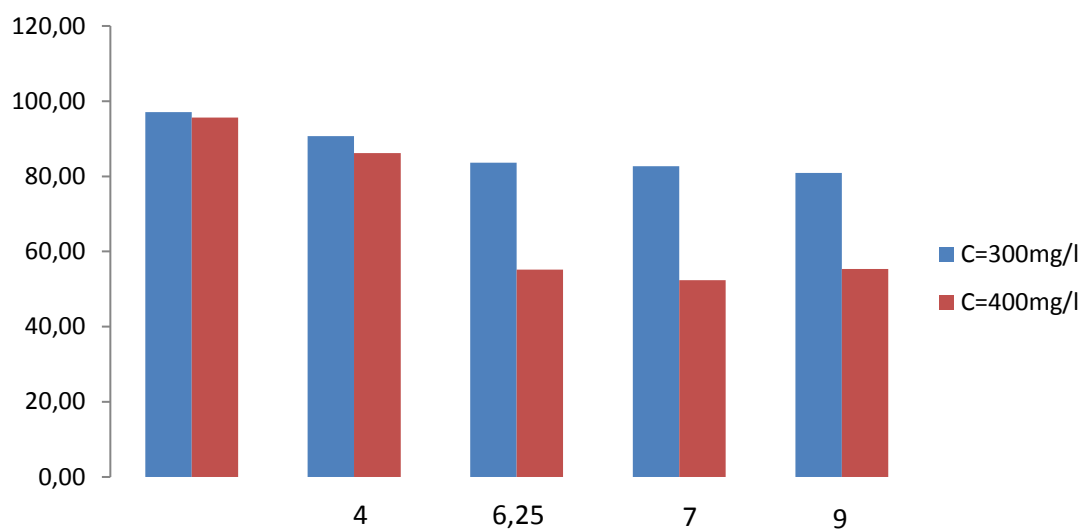


Figure 3

Tableau 4. Isotherme d'adsorption du RB5 (100,1000 mg/l).

C(mg/l)	abs	Céq(mg/l)	x/m(mg/g)	Céq/(x/m)	logCéq	LOG x/m
100	0,044	2,93	24,27	0,121	- 0,91764871	1,385
200	0,202	13,47	46,63	0,289	- 0,53943635	1,669
300	0,258	17,20	70,70	0,243	- 0,61389097	1,849
400	0,295	19,67	95,08	0,207	- 0,68437364	1,978
500	0,649	43,27	114,18	0,379	- 0,42144928	2,058
600	0,089	59,33	135,17	0,439	- 0,35757086	2,131
700	0,138	92,00	152,00	0,605	- 0,21805576	2,182
800	0,289	192,67	151,83	1,269	0,10343946	2,181
900	0,482	321,33	144,67	2,221	0,3465873	2,160
1000	0,702	468,00	133,00	3,519	0,54639421	2,124

Tableau 4. cinetique d'adsorption du RB5 (100,1000 mg/l).

t(min)	abs	Céq(mg/l)	x:m(mg/g)	abs	Céq	x/m(mg/g)	log(x/m)exp-(x/m)t	t/(x/m)	t1/2	log(x/m)exp-(x/m)t	t/(x/m)
5	0,312	208,00	48,00	0,605	403,3	24,17	3,92	0,10	6,93	4,20	0,21
15	0,275	183,33	54,17	0,531	354,0	36,50	3,79	0,28	7,36	3,99	0,41
30	0,158	105,33	73,67	0,439	292,7	51,83	3,22	0,41	8,58	3,66	0,58
45	0,14	93,33	76,67	0,362	241,3	64,67	3,09	0,59	8,76	3,26	0,70
60	0,12	80,00	80,00	0,34	226,7	68,33	2,92	0,75	8,94	3,11	0,88
90	0,099	6,60	98,35	0,239	159,3	85,17	-1,51	0,92	9,92	1,71	1,06
120	0,086	5,73	98,57	0,206	137,3	90,67	0,00	1,22	9,93	0,00	1,32

Tableau 6. influence de température sur l'adsorbance de RB5 (400,500 mg/l).

C=400mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/l)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,305	20,33	94,92	4,67	1,54	0,003356
303	0,252	16,80	95,80	5,70	1,74	0,003300
313	0,142	9,47	97,63	10,31	2,33	0,003195
C0=500mg/L						
T(K°)	abs	Céq(mg/L)	%	Kc	ln(Kc)	1/T*1000
298	0,732	48,80	90,24	2,31	0,84	3,36
303	0,586	39,07	92,19	2,95	1,08	3,30
313	0,41	27,33	94,53	4,32	1,46	3,19

- [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 caractérisatin d'un support adsorbant à partir des pépins de raisin pour l'adsorption de substances organiques dans les solution simples et binaires". Thèse de Magister. Departement 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.PM 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).