

République Algérienne Démocratique Et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi**

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie  
Département des sciences de la matière



## THESE

N° D'ordre :.....

Série :.....

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de DOCTORAT en Chimie 3<sup>eme</sup> cycle (LMD)**

**Option : Matériaux et Environnement**

**Présentée par : Zeghache Hadjer**

*Thème*

**Etude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux  
«charbon actif»**

Soutenu le 18 / 04 /2019, devant le jury composé de :

<b>Président</b>	: Mr GHERRAF Nour Eddine	Professeur. Université de Oum-El-Bouaghi
<b>Examineurs</b>	: Mr HAZOURLI Abdelkrim	Maître de Conférences. Université de Oum-El-Bouaghi
	Mr ABIDI Abdenabi	Maître de Conférences. Université de Annaba
	Mr BEN AHMED Merzoug	Professeur .Université de Tébessa
<b>Rapporteur</b>	: Mr HAFSI Said	Professeur. Université de Oum-El-Bouaghi

**2018/2019**

---

*A mes parents,*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.*

---

# Remerciements

*Avant tout, je dois remercier DIEU le tout puissant qui m'a donné l'envie, la force et la patience pour mener à terme le présent travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, L.C.A.T.M. de l'Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi.*

*Au terme de ce travail, je tiens, d'abord, à remercier Monsieur **Bouchemma Ahcene** Directeur du Laboratoire chimie Appliquée et Technologie des Matériaux, ainsi que Monsieur **Bouhenguel Mustapha** ex directeur du laboratoire de m'avoir accueillie au sein de leur équipe.*

*Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à mon encadreur, Monsieur **Hafsi Said** Professeur à l'Université de Oum-El-Bouaghi, qui a bien voulu accepter l'encadrement de cette thèse et de m'avoir suivie et si bien orientée tout au long de ce travail. J'ai énormément appris à travers ses remarques bénéfiques de sa compétence et de son expérience pour accomplir cette thèse.*

*Mes remerciements vont tout naturellement à Monsieur **Gherraf Noureddine** Professeur à l'Université de Oum-El-Bouaghi pour son aide et sa générosité et qu'il trouve ici la marque de mon respect. Qu'il me permet de le remercier pour ses fructueux conseils pour ses orientations claires et toujours judicieuses. Il a toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Grâce à lui, j'ai appris à ne jamais baisser la tête devant l'adversité. Je le remercie aussi de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissant à Monsieur **Ben Ahmed Merzoug**, Professeur à l'Université de Tébessa, a bien voulu me faire l'honneur de juger ce travail.*

*Je voudrais remercier sincèrement Monsieur **Hazourli Abdelkrim** Maître de conférences A à l'université de Oum-El-Bouaghi qui bien voulu accepter de se joindre aux membres de jury.*

*Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Abidi Abdenabi** Maître de conférences A à l'université de Annaba qui bien voulu accepter de faire partie des membres du jury de cette thèse.*

Je remercie tout particulièrement **Monsieur Laaraba Rachid** directeur technique au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimique CRAPC, Bousmail Tipaza pour la réalisation des mesures de la surface spécifique par la méthode de BET et Monsieur **Khereddine Yazid** Maître de recherche au Centre de Développement des Technologies Avancées CDTA, Baba ahcen Alger pour la caractérisation du MEB.

Je remercie également Madame **Gherraf Nadia** ingénieure au laboratoire des composants actifs et Matériaux de Oum-El-Bouaghi pour la caractérisation en infrarouge.

Mes remerciements vont également à, **M. Salem, M. Azzedine, M. Said, M<sup>me</sup> Safia** et **M. Yacin** ; ingénieurs des laboratoires de l'université de Oum-El-Bouaghi pour leur aide et leur constante disponibilité.

Un énorme merci à tous mes amis et toute personne qui m'a aidée de près ou de loin dans l'élaboration de ce travail. Je remercie aussi, **Ilhem, Soumia**, en souvenir des moments partagés de travail et de convivialité.

Enfin, je ne saurais quoi dire pour remercier ceux qui ont été à l'origine de tout : **Ma famille** et particulièrement **Mes parents**. Je ne pourrai jamais vous rendre ne serait-ce qu'une partie infime de ce que vous avez fait et vous continuer de faire pour moi. J'espère que ce travail leurs témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

## *Sommaire*

Nomenclature.....	v
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux.....	xii
Introduction générale.....	1

### **Chapitre I : Revue bibliographique**

#### **Partie A. Les matériaux poreux**

<b>I. Introduction</b> .....	5
<b>I.1. Généralités sur les matériaux poreux</b> .....	5
<b>I.2. Le charbon actif</b> .....	5
<b>I.2.1. Procédés de fabrication du charbon actif</b> .....	6
<b>I.2.2. Texture du charbon actif</b> .....	9
<b>I.2.3. Classification selon la porosité</b> .....	10
<b>I.2.4. Les différents formes du charbon actif</b> .....	11
<b>I.2.5. Propriétés et caractéristiques physico-chimiques</b> .....	12
<b>I.2.6. Régénération du charbon actif</b> .....	15
<b>I.2.7. Les applications des charbons actifs</b> .....	16

#### **Partie B. Généralités sur le phénomène d'adsorption**

<b>I. Historique</b> .....	17
<b>I.1. Définition</b> .....	17
<b>I.2. Les différents types d'adsorption</b> .....	18
<b>I.2.1. Adsorption physique ou physisorption</b> .....	18
<b>I.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption</b> .....	18
<b>I.3. Description du mécanisme d'adsorption</b> .....	19
<b>I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption</b> .....	20
<b>I.4.1. Structure de l'adsorbant</b> .....	20
<b>I.4.2. Influence de l'adsorbat</b> .....	20
<b>I.4.3. Influence du pH</b> .....	20
<b>I.4.4. Influence de la température</b> .....	20
<b>I.4.5. Polarité</b> .....	20
<b>I.5. Capacité d'adsorption</b> .....	21

<b>I.6. Equilibre d'adsorption</b> .....	21
<b>I.7. Isothermes d'adsorption</b> .....	21
<b>I.8. Classification des isothermes</b> .....	21
<b>I.9. Modélisation des isothermes d'adsorption</b> .....	24
<b>I.9.1. Isotherme de Langmuir</b> .....	24
<b>I.9.2. Isotherme de Freundlich</b> .....	25
<b>I.9.3. Isotherme de Liu</b> .....	26
<b>I.9.4. Isotherme de Redlich-Peterson</b> .....	26
<b>I.9.5. Isotherme de Khan</b> .....	27
<b>I.10. Cinétique d'adsorption</b> .....	27
<b>I.10.1 Modèle de pseudo-premier ordre</b> .....	27
<b>I.10.2. Modèle de pseudo-second ordre</b> .....	28
<b>I.10.3. Modèle d'Avrami</b> .....	29
<b>I.10.4. Modèle d'ordre général</b> .....	29
<b>I.10.5. Modèle d'Elovich</b> .....	30
<b>I.10.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire</b> .....	30
<b>I.11. Etude thermodynamique de l'adsorption</b> .....	31
<b>Partie C. Les colorants synthétiques</b>	
<b>I.1. Historique des colorants</b> .....	33
<b>I.2. Définitions</b> .....	33
<b>I.3. Classification des colorants</b> .....	35
<b>I.3.1. Classification chimique des colorants</b> .....	35
<b>I.3.2. Classification tinctoriale</b> .....	37
<b>I.4. Mécanisme de fixation des colorants</b> .....	40
<b>I.5. problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants</b> .....	40
<b>I.6. Toxicité des colorants</b> .....	41
<b>I.7. Les procédés d'élimination des colorants</b> .....	42
<b>I.7.1. Méthodes physiques</b> .....	42
<b>I.7.2. Méthodes physico-chimique</b> .....	43
<b>I.7.3. Méthodes chimiques</b> .....	43
<b>I.7.4. Méthodes biologiques</b> .....	44
<b>I.8. Conclusion</b> .....	45
<b>Références bibliographiques</b> .....	47

## Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Méthodes de caractérisation .....	58
II.1.1. Caractérisation texturale .....	58
II.1.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ).....	63
II.1.3. Analyse des groupes fonctionnels par la méthode de Boehm .....	63
II.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier .....	64
II.1.5. Spectrophotométrie d'absorption UV/visible .....	65
II.2. Caractéristiques des colorants .....	67
II.2.1. Carmin d'indigo .....	67
II.2.2. Vert brillant .....	67
II.2.3. Erythrosine .....	68
II.3. Détermination des $\lambda_{\max}$ .....	69
II.3.1. Courbes d'étalonnage.....	70
II.4. Etude de l'adsorption des colorants sur le charbon actif .....	72
II.4.1. Cinétique d'adsorption.....	73
II.4.2. Isotherme d'adsorption.....	74
Références bibliographique.....	76

## Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Analyse du charbon actif par la technique d'analyse de surface et de porosité .....	80
III.1.1. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77K .....	80
III.1.2. La surface spécifique .....	81
III.1.3. Volume poreux total .....	82
III.1.4. Calcul de la distribution de taille des mésopores .....	82
III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	82
III.3. Le pH de point de charge nulle (pH <sub>pzc</sub> ) et l'analyse des fonctions de surface .....	84
III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR) .....	84
III.5. Cinétique d'adsorption des colorants sur le charbon actif .....	85
III.6. Les conditions expérimentales optimales pour l'adsorption des trois colorants .....	86
III.6.1. L'effet de la concentration initiale du colorant et le temps de contact.....	87
III.6.2. L'effet de la masse d'adsorbant.....	89
III.6.3. L'effet de la vitesse d'agitation .....	90
III.6.4. L'effet du pH initial .....	92
III.6.5. L'effet de la température.....	93

<b>III.7. Les isothermes d'adsorption .....</b>	<b>95</b>
<b>III.8. Validité des modèles.....</b>	<b>96</b>
<b>III.9. Les différentes formes d'erreurs.....</b>	<b>96</b>
<b>III.10. Modélisation des isothermes d'adsorption.....</b>	<b>97</b>
<b>III.10.1. Isotherme de Langmuir .....</b>	<b>98</b>
<b>III.10.2. Isotherme de Freundlich.....</b>	<b>101</b>
<b>III.10.3. Isotherme de Liu .....</b>	<b>103</b>
<b>III.10.4. Isotherme de Redlich et Peterson.....</b>	<b>106</b>
<b>III.10.5. Isotherme de Khan.....</b>	<b>108</b>
<b>III.11. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption.....</b>	<b>111</b>
<b>III.11.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO).....</b>	<b>112</b>
<b>III.11.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO).....</b>	<b>114</b>
<b>III.11.3. Modèle d'Avrami .....</b>	<b>117</b>
<b>III.11.4. Modèle d'ordre général .....</b>	<b>119</b>
<b>III.11.5. Modèle d'Elovich .....</b>	<b>121</b>
<b>III.11.6. Diffusion intraparticulaire .....</b>	<b>123</b>
<b>III.12. Etude thermodynamique.....</b>	<b>126</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>131</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>144</b>
<b>Résumé</b>	
<b>Abstract</b>	
<b>ملخص</b>	

## *Nomenclature*

Symbole	désignation	Unité de Mesure
<b>A</b>	Absorbance	
<b>a<sub>K</sub></b>	Exposant de l'équation de Khan	
<b>a<sub>R</sub></b>	Constante d'isotherme de Redlich-Peterson	(L/mg)
<b>b<sub>K</sub></b>	Constant d'isotherme de Khan	
<b>C</b>	Constante caractéristique du système gaz / solide étudié	
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale du colorant	(mg/L)
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentration instantanée du colorant	(mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre	(mg/L)
<b>g</b>	Constante d'isotherme de Redlich-Peterson	
<b>h<sub>0</sub></b>	Vitesse initiale de sorption	(mg/g.min)
<b>I</b>	Intensité du faisceau émergent de la solution	
<b>I<sub>0</sub></b>	Intensité du faisceau incident	
<b>k<sub>AV</sub></b>	Constante cinétique d'Avrami	(min <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>F</sub></b>	Constante de Freundlich	
<b>K<sub>g</sub></b>	Contant d'isotherme de Liu	(L/mg)
<b>K<sub>id</sub></b>	Constante de la diffusion intra particule	(mg/g min <sup>1/2</sup> )
<b>K<sub>L</sub></b>	Coefficient d'adsorption de Langmuir	(L/mg)
<b>k<sub>N</sub></b>	Constante cinétique de vitesse d'adsorption de l'ordre général	(min <sup>-1</sup> .(g/mg) <sup>n-1</sup> )
<b>K<sub>R</sub></b>	Constante d'isotherme de Redlich-Peterson	(L/g)
<b>k<sub>1</sub></b>	Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo premier ordre	(min <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>2</sub></b>	Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre	g/(mol.min)
<b>l</b>	Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve)	(cm)
<b>m</b>	La masse de l'adsorbant	(g)
<b>n</b>	Ordre d'adsorption	
<b>n<sub>F</sub></b>	Intensité d'adsorption	

<b>n<sub>L</sub></b>	Exposant de l'équation de Liu	
<b>n<sub>AV</sub></b>	Ordre fractionnaire d'adsorption	
<b>P</b>	Pression d'équilibre d'adsorption	(Pa)
<b>P<sub>0</sub></b>	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure	(Pa)
<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	(mg/g)
<b>q<sub>m</sub></b>	Quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté	(mg/g)
<b>R<sub>L</sub></b>	Facteur de séparation	
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation	
<b>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></b>	Coefficient de détermination ajusté	
<b>RSS</b>	Somme des carrés de l'erreur résiduelle	
<b>SD</b>	Déviatation standard	
<b>t</b>	Temps de contact	(min)
<b>T</b>	Température	(K)
<b>T(%)</b>	Transmittance	
<b>V</b>	Volume de la solution	(L)
<b>V<sub>ads</sub></b>	Volume du gaz adsorbé à P/P <sub>0</sub>	(cm <sup>3</sup> /g)
<b>V<sub>p</sub></b>	Volume total des pores	(ml/g)
<b>α</b>	Taux d'adsorption initiale	(mg/g/min)
<b>β</b>	Constante de désorption	(g/mg)
<b>σ<sub>m</sub></b>	Aire occupée par une molécule d'adsorbat	
<b>ε</b>	Coefficient d'extinction molaire	(L/mole.cm)
<b>χ<sup>2</sup><sub>red</sub></b>	Test Chi-carré réduit	
<b>λ<sub>max</sub></b>	Longueur d'onde maximale	
<b>ΔG°</b>	Variation de l'enthalpie libre standard	(KJ.mole <sup>-1</sup> )
<b>ΔH°</b>	Variation de l'enthalpie standard	(KJ.mole <sup>-1</sup> )
<b>ΔS°</b>	Variation de l'entropie standard	(J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )

## Abréviation

<b>ATR</b>	Réflexion Totale Atténuée
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett et Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joyner et Halenda
<b>CAF</b>	Charbon actif sous forme de fibre
<b>CAG</b>	Charbon actif en grain
<b>CAP</b>	Charbon actif en poudre
<b>CI</b>	N° Indice de couleur
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>KRS-5</b>	Bromure-iodure de thallium
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée
<b>IRTF</b>	Infra-rouge à transformée de Fourier
<b>pH<sub>pc</sub></b>	pH au point de charge nulle
<b>PPO</b>	Pseudo-premier ordre
<b>PSO</b>	Pseudo-second ordre
<b>CSTP</b>	Conditions standards de température et de pression
<b>CTPN</b>	Conditions normales de température et de pression
<b>UV-Visible</b>	Ultraviolet-visible

## Constantes

<b>Symbole</b>	<b>Désignation</b>	<b>Valeur</b>	<b>Unité de mesure</b>
<b>M</b>	Masse molaire de l'azote	28,0134	(g/mol)
<b>N</b>	Nombre d'Avogadro	6.022 10 <sup>23</sup>	(mol <sup>-1</sup> )
<b>R</b>	Constante des gaz parfait	8,314	(J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
<b>V<sub>M</sub></b>	Volume molaire (TPN)	22414	(cm <sup>3</sup> /mol)
<b>ρ</b>	Masse volumique de l'azote	0,808	(g/cm <sup>3</sup> )

---

## Liste des figures

---

### Chapitre I : Revue bibliographique

#### Partie A : Les Matériaux poreux

<b>Figure I.1.</b> Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné. ....	7
<b>Figure I.2.</b> Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif.....	9
<b>Figure I.3.</b> Unité structurale de base (USB) d'un charbon actif.....	10
<b>Figure I.4.</b> Représentation schématique de la microstructure du charbon activé.....	10
<b>Figure I.5.</b> Représentation de la structure poreuse de charbon actif .....	10
<b>Figure I.6.</b> Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon.....	13
<b>Figure I.7.</b> Fonctionnalités de surface d'un carbone activé.....	14

#### Partie B : Généralités sur le phénomène d'adsorption

<b>Figure I.1.</b> Représentation particulière de l'adsorption. ....	17
<b>Figure I.2.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux . ....	19
<b>Figure I.3.</b> Classification des isothermes d'adsorption. ....	22
<b>Figure I.4.</b> Classes des isothermes d'après Gilles et al . ....	23
<b>Figure I.5.</b> modèle d'une monocouche.....	24
<b>Figure I.6.</b> Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif.....	31

#### Partie C : Les colorants synthétiques

<b>Figure I.1.</b> Structure moléculaire des colorants selon la classification chimique. ....	37
<b>Figure I.2.</b> Structure moléculaire des colorants selon la classification tinctoriale.....	39
<b>Figure I.3.</b> Différentes techniques de traitements des eaux usées.....	45

### Chapitre II : Matériels et Méthodes

<b>Figure II.1.</b> Manométrie d'adsorption, schéma de principe. ....	59
<b>Figure II.2.</b> Principe de la mesure de l'air spécifique d'un adsorbant. ....	61
<b>Figure II.3.</b> Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme. ....	61
<b>Figure II.4.</b> Le principe de la microscopie électronique à balayage . ....	63
<b>Figure II.5.</b> Dispositif ATR à trois réflexions.....	65
<b>Figure II.6.</b> Principe du spectrophotomètre UV-visible .....	66
<b>Figure II.7.</b> Structure de carmin d'indigo. ....	67
<b>Figure II.8.</b> Structure de vert brillant. ....	68
<b>Figure II.9.</b> Structure de l'érythrosine.....	68
<b>Figure II.10.</b> Spectre visible de carmin d'indigo. ....	69
<b>Figure II.11.</b> Spectre visible de vert brillant. ....	70

<b>Figure II.12.</b> Spectre visible de l'érythrosine.....	70
<b>Figure II.13.</b> Courbe d'étalonnage de carmin d'indigo.....	71
<b>Figure II.14.</b> Courbe d'étalonnage de vert brillant.....	72
<b>Figure II.15.</b> Courbe d'étalonnage de l'érythrosine.....	72
<b>Figure II.16.</b> Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption. ....	73

### Chapitre III : Résultats et discussion

<b>Figure III.1.</b> Isotherme adsorption-désorption de l'azote sur le charbon actif.....	81
<b>Figure III.2.</b> BET sous sa forme linéaire. ....	81
<b>Figure III.3.</b> Distribution poreuse du charbon actif. ....	82
<b>Figure III.4.</b> MEB micrographe avec différents agrandissements du CAG avant adsorption (A,C,E) et après adsorption de colorant vert brillant (B), carmin d'indigo (D) et l'érythrosine (F). ....	83
<b>Figure III.5.</b> Le point isoélectrique du charbon actif. ....	84
<b>Figure III.6.</b> Spectre FTIR-ATR du charbon actif.....	85
<b>Figure III. 7.</b> Organigramme de préparation de la cinétique d'adsorption des colorants sur le charbon actif.....	86
<b>Figure III.8.</b> L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $m=1\text{g}$ , $v=200\text{tr/min}$ ).....	87
<b>Figure III. 9.</b> L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $m=1\text{g}$ , $v=200\text{tr/min}$ ). ....	88
<b>Figure III.10.</b> L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $m=1\text{g}$ , $v=200\text{tr/min}$ ).....	88
<b>Figure III.11.</b> L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $v=200\text{tr/min}$ ). ....	89
<b>Figure III.12.</b> L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant érythrosine. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $v=200\text{tr/min}$ ).....	89
<b>Figure III. 13.</b> L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant vert brillant. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $v=200\text{tr/min}$ ).....	90
<b>Figure III.14.</b> L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=25\text{ml}$ ). ....	91
<b>Figure III.15.</b> L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=25\text{ml}$ ). ....	91
<b>Figure III.16.</b> L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=25\text{ml}$ ). ....	91
<b>Figure III. 17.</b> L'effet du pH sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=200\text{tr/min}$ ). ....	92
<b>Figure III. 18.</b> L'effet du pH sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=200\text{tr/min}$ ). ....	92
<b>Figure III. 19.</b> L'effet du pH sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif. ( $T=20^{\circ}\text{C}$ , $m=1\text{g}$ , $V=25\text{ml}$ , $C=35\text{mg/l}$ , $V=200\text{tr/min}$ ). ....	93

<b>Figure III. 20.</b> L'effet de la température sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif, (m=1g, V=25ml,C=35mg/l, V=200tr/min). .....	94
<b>Figure III. 21.</b> L'effet de la température sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif, (m=1g,V=25ml,C=35mg/l, V=200tr/min). .....	95
<b>Figure III. 22.</b> L'effet de la température sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif, (m=1g,V=25ml, C=35mg/l,V=200tr/min). .....	95
<b>Figure III.23.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différents températures.....	99
<b>Figure III.24.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différents températures.....	99
<b>Figure III.25.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différents températures.....	100
<b>Figure III.26.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différents températures. ....	101
<b>Figure III.27.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différents températures. ....	102
<b>Figure III.28.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différents températures. ....	102
<b>Figure III. 29.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Liu à différents températures. ....	104
<b>Figure III.30.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Liu à différents températures. ....	104
<b>Figure III. 31.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Liu à différents températures. ....	105
<b>Figure III.32.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différents températures. ....	106
<b>Figure III.33.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différents températures.....	107
<b>Figure III.34.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différents températures.....	107
<b>Figure III.35.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Khan à différents températures.....	109
<b>Figure III.36.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Khan à différents températures. ....	109
<b>Figure III.37.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Khan à différents températures. ....	109
<b>Figure III.38.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations. ....	112
<b>Figure III.39.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations. ....	113
<b>Figure III.40.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations. ....	113
<b>Figure III.41.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations. ....	115

<b>Figure III.42.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations .....	115
<b>Figure III.43.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations. ....	116
<b>Figure III. 44.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations .....	117
<b>Figure III.45.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations. ....	118
<b>Figure III. 46.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations .....	118
<b>Figure III.47.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations. ....	120
<b>Figure III.48.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations. ....	120
<b>Figure III. 49.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations. ....	120
<b>Figure III. 50.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations. ....	122
<b>Figure III. 51.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations. ....	122
<b>Figure III.52.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations. ....	122
<b>Figure III. 53.</b> Courbe de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif à différents concentrations (T=20°C, v=200tr/min,m=1g,V=25ml). ....	124
<b>Figure III. 54.</b> Courbes de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif à différents concentrations (T=20°C, v=200tr/min,m=1g,V=25ml). ....	125
<b>Figure III. 55.</b> Courbes de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de vert brillant sur le charbon actif à différents concentrations (T=20°C, v=200tr/min,m=1g,V=25ml). ....	125
<b>Figure III. 56.</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de carmin d'indigo par le charbon actif. ....	127
<b>Figure III.57.</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de l'érythrosine par le charbon actif. ....	128
<b>Figure III. 58.</b> Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de vert brillant par le charbon actif. ....	128

---

## Liste des tableaux

---

### Chapitre I : Revue bibliographique

#### Partie B : Généralités sur le phénomène d'adsorption

<b>Tableau I.1.</b> Différences principales entre les deux types d'adsorption. ....	18
-------------------------------------------------------------------------------------	----

#### Partie C : Les colorants synthétiques

<b>Tableau I.1.</b> Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....	34
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

### Chapitre II : Matériels et méthodes

<b>Tableau II.1.</b> Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés. ....	69
<b>Tableau II.2.</b> Les valeurs de $\lambda$ max des colorants utilisés.....	70
<b>Tableau II.3.</b> Game d'étalonnage pour le carmin d'indigo.....	71
<b>Tableau II.4.</b> Game d'étalonnage pour le vert brillant.....	71
<b>Tableau II.5.</b> Game d'étalonnage pour l'érythrosine.....	71

### Chapitre III : Résultats et discussion

<b>Tableau III.1.</b> Expressions mathématiques des fonctions d'erreur.....	97
<b>Tableau III. 2.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Langmuir. ....	100
<b>Tableau III.3.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Freundlich.....	103
<b>Tableau III.4.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Liu...	105
<b>Tableau III.5.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Redlich et Peterson. ....	108
<b>Tableau III.6.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Khan	110
<b>Tableau III.7.</b> Comparaison de la capacité maximale d'adsorption des colorants étudiés sur différents adsorbants. ....	111
<b>Tableau III.8.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption de Pseudo premier ordre des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.....	114
<b>Tableau III.9.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption de Pseudo second ordre des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.....	116

<b>Tableau III.10.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption d'Avrami des colorants par le charbon actif à différentes concentrations. ....	119
<b>Tableau III.11.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption de l'ordre général des colorants par le charbon actif à différentes concentrations. ....	121
<b>Tableau III.12.</b> Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption d'Elovich des colorants par le charbon actif à différentes concentrations. ....	123
<b>Tableau III.13.</b> Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de carmin d'indigo par le charbon actif à différents concentrations. ....	125
<b>Tableau III.14.</b> Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'érythrosine par le charbon actif à différents concentrations. ....	126
<b>Tableau III.15.</b> Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de vert brillant par le charbon actif à différentes concentrations. ....	126
<b>Tableau III.16.</b> Paramètres thermodynamique de l'adsorption des colorants par le charbon actif. ....	129

---

# ***Introduction Générale***

---

---

## ***Introduction Générale***

---

***“L'eau lave tout, mais il est très difficile de laver l'eau”***

***(Proverbe de l'Ouest Africain)***

L'eau est non seulement une ressource, elle est une source de vie. Elle doit être classée comme un patrimoine universel qui doit être protégée, défendue et traité comme tel. Nous partageons tous la responsabilité d'assurer un approvisionnement sain, sûr et durable de l'eau pour l'humanité, l'environnement et l'économie [1, 2].

L'eau est utilisée pour des usages domestiques, industriels ou agricoles qui requièrent tous en abondance une eau de qualité. Mais au cours de ses diverses utilisations, l'eau est souvent polluée. Son rejet au milieu naturel sous forme d'effluents plus ou moins fortement pollués peut engendrer à court ou à long terme des conséquences graves, tant pour la santé et l'hygiène publique que pour l'environnement et avoir des répercussions économiques non négligeables [3].

Actuellement parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution importante en eaux résiduaires fortement chargées en colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants peu ou non biodégradables, ce qui causant de fortes nuisances tant à la flore qu'à la faune aquatiques, et sur la santé de l'homme par voie de la chaîne alimentaire [4].

Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée d'une réglementation de plus en plus stricte encourage le développement de technologie propre et à instaurer la dépollution systématique des effluents liquides et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être [5]. Par conséquent, pour éviter les effets toxiques de ces substances et pour protéger l'environnement, il convient de procéder à un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel.

Pour cela, plusieurs procédés performants sont employés pour la dépollution des eaux. Ces procédés sont basés principalement sur des méthodes physiques, chimiques et biologiques,

tels que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange ionique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption sur des charbons actifs. Parmi ces techniques, l'adsorption paraît être la plus simple, la plus efficace et la peu coûteuse pour la réduction d'une gamme large de polluants minéraux et organiques [6-9].

Dans le cadre de la dépollution d'effluents colorés, nous avons testé l'efficacité de rétention des colorants anionique et cationique sur un charbon actif en grain (CAG). Les charbons actifs sont des matériaux carbonés poreux largement utilisés dans de nombreuses applications. Ils constituent comme des supports très puissants caractérisés par une grande surface spécifique et une porosité développée

Pour mener à bien ce manuscrit nous l'avons divisé en trois grands chapitres :

**Chapitre I :** s'articule sur une étude bibliographique qui contient trois parties :

- ✓ La première partie est consacrée à la description générale des matériaux poreux plus spécifiquement le charbon actif.
- ✓ La seconde partie présente les phénomènes d'adsorption sous ces différents aspects.
- ✓ La troisième partie présente des notions générales relatives à la structure des colorants utilisés dans le textile et les problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.

**Chapitre II :** nous présentons dans cette partie de notre travail, les méthodes de caractérisation utilisées dans la caractérisation physico-chimique du charbon actif en grain, ainsi que, la technique d'adsorption.

**Chapitre III :** Le troisième aspect de ce travail porte sur deux volets : l'un concernant la discussion des différents résultats obtenus lors de la caractérisation du charbon actif utilisé pour la réalisation de cette étude, l'autre portant sur l'étude de l'effet de différents paramètres affectant l'adsorption en solution aqueuse de trois colorants, carmin d'indigo, érythrosine et le vert brillant sur un charbon actif en grain. Ce choix de colorants n'est pas arbitraire mais repose sur le fait que, ces colorants sont largement utilisés par l'industrie alimentaire et textile et leurs rejet dans la nature risquent de porter atteinte à l'environnement.

Nous clôturons cette étude par une conclusion générale résumant les résultats obtenus et les perspectives envisagées dans le cadre du travail présenté.

## *Références bibliographiques*

- [1] M.S. Metahri, Elimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de Tizi Ouzou, Thèse de Doctorat, Tizi Ouzou, (2012).
- [2] B. Drobenko, Droit de l'eau, Gualino - Mémentos LMD, Paris, (2007).
- [3] D. Djedouani, Etude de l'élimination de l'oxytétracycline hydrochloride par adsorption sur charbon actif, Thèse de Doctorat, Alger, (2016).
- [4] M. Maes, Les Résidus Industriels : Traitement, Valorisation et Législation, Entreprise Moderne d'Édition Technique et Documentation, Paris, (1994).
- [5] S. Chergui, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Paris-Est et Blida, (2010).
- [6] B. Doczekalska, K. Kuśmierk, A. Świątkowski, M. Bartkowiak, Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 53 (2018) 290-297.
- [7] S. Chattoraj, N.K. Mondal, K. Sen, Removal of carbaryl insecticide from aqueous solution using eggshell powder: a modeling study, *Applied Water Science* 8 (2018) 163.
- [8] Y. Zhou, H. Zhang, L. Cai, J. Guo, Y. Wang, L. Ji, W. Song, Preparation and characterization of macroalgae biochar nanomaterials with highly efficient adsorption and photodegradation ability, *Materials* 11 (2018) 1709.
- [9] D.-J. Lee, Y.-L. Cheng, R.-J. Wong, X.-D. Wang, Adsorption removal of natural organic matters in waters using biochar, *Bioresource technology* 260 (2018) 413-416.

CHAPITRE I:

---

*Revue Bibliographique*

---

## **Partie A. Les matériaux poreux**

### **I. Introduction**

Nous abordons dans cette partie du chapitre les caractéristiques des matériaux poreux et plus spécifiquement les charbons actifs. Nous allons détailler les différentes étapes du processus de fabrication des charbons actifs. Puis, nous allons préciser la nature de la surface interne des charbons actifs ainsi que, les différentes applications industrielles.

#### **I.1. Généralités sur les matériaux poreux**

Les matériaux poreux sont une classe des matériaux qui présentent de nombreuses cavités dans leur structure tridimensionnelle. Ces pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau, peuvent être de forme régulière comme irrégulière, et être répartis de manière homogène comme inhomogène. L'existence de cette porosité crée une très grande surface spécifique, qui est la surface interne accessible par unité de masse (ou, plus rarement, de volume) du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux matériaux poreux, et notamment à ceux dont les pores ont une taille de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, sur le plan industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents. Les matériaux poreux sont utilisés notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme supports pour l'échange ionique, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques et dans le domaine de traitement des effluents liquides et décoloration, traitement des eaux usées. Pour citer quelques exemples spécifiques d'utilisations très répandues, les charbons actifs interviennent dans les procédés de séparation de l'azote et l'oxygène de l'air, ainsi que dans la séparation de l'hydrogène lors du recyclage du gaz produit dans les fours à coke [1-7].

#### **I.2. Le charbon actif**

Les charbons actifs sont les matériaux adsorbants les plus importants et les plus anciens fabriqués et exploités par l'Homme dans des nombreuses applications domestiques et industrielles. Les charbons actifs contiennent un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Dans son sens le plus large, le terme charbon englobe un large éventail des matières carbonées organophiles amorphes se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur. Ceci se traduit par une très grande porosité

et une aire de surface étendue inter-particulaire importante. Les charbons actifs peuvent être obtenus à partir d'un très grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine animale, végétale ou minérale. Les principales matières premières utilisées sont le bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers donc il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement [8-10].

### **I.2.1. Procédés de fabrication du charbon actif**

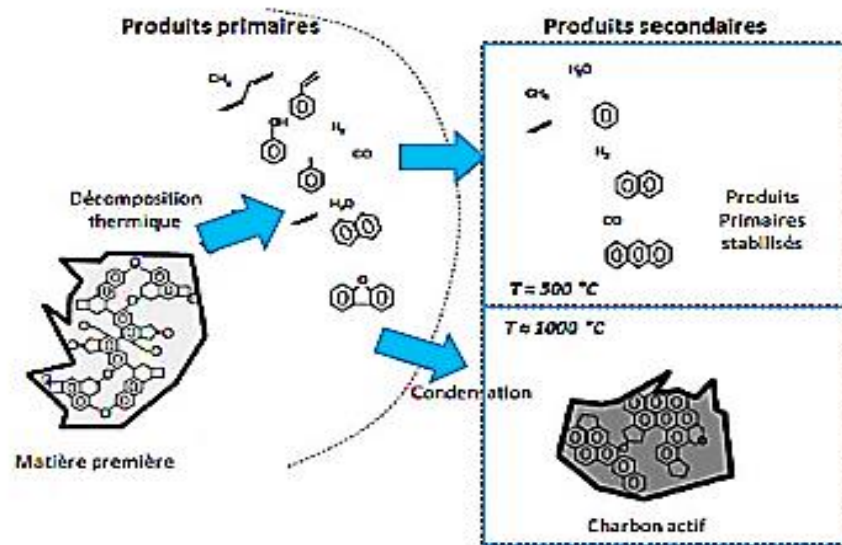
La préparation des charbons actifs comprend en général deux étapes : la carbonisation de la matière première brute et l'activation du carbonisât ainsi obtenu. Les propriétés du produit final dépendent de la nature de la matière première, des conditions de carbonisation et d'activation mises en œuvre dans ces procédés. Ainsi, la vitesse de chauffage durant la carbonisation, la température finale et la durée d'activation sont parmi les facteurs principaux qui modifient l'aire spécifique du charbon actif, ainsi que le volume et la taille des pores [11].

#### **I.2.1.1. Carbonisation**

Le processus de carbonisation consiste en une décomposition thermique de la matière première à des températures allant de 500 à 1000 °C sous un courant continu de gaz inerte (l'azote par exemple) afin d'éviter sa combustion. Ce traitement s'effectuant sans agent chimique entraîne l'élimination, sous forme de gaz volatils, des hétéroatomes (N, H, O, S) contenus dans la matière première. Un schéma détaillant le phénomène de carbonisation selon Menéndez-Díaz et Martín-Gullón [12] est présenté en figure I.1. La matière première, basée sur une structure organique macromoléculaire, est décomposée thermiquement par des réactions de déshydratation intramoléculaires au cours desquelles il y a formation principalement de liaisons insaturées (C=C). Cette première étape entraîne l'obtention de produits primaires principalement sous forme gaz et vapeurs. Ces espèces peuvent entraîner la formation du charbon actif (réactions secondaires) mais dépendent fortement de la température et du temps de séjour. Au cours de cette étape différents phénomènes peuvent être observés :

- ✓ Pour des températures proches de 500°C, il y a peu de réactions secondaires et les composés obtenus sont principalement composés de produits primaires stabilisés tels que des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou des oléfines.
- ✓ Pour des températures proches de 1000°C, les réactions secondaires de type condensation Diels-Alder sont favorisées [13]. Ces réactions permettent la formation de

charbon actif par enrichissement en carbone et augmentation du caractère aromatique par rapport au précurseur.



**Figure I.1.**Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [12].

Les atomes de carbone restant après carbonisation ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

### I.2.1.2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume poreux et en élargissant le diamètre des pores créent lors de la carbonisation. L'activation sert à accroître de nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption. Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes :

Dans La première, elle supprime les structures carbonées désorganisées, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores plus importants [14, 15]. Il existe deux méthodes basiques pour l'activation, l'activation physique et l'activation chimique.

#### ✓ Activation physique

En générale l'activation physique implique la carbonisation à  $400\text{-}600^\circ\text{C}$  afin d'éliminer la majeure partie de la matière volatile, suivi par gazéification partielle réalisée entre  $800$  et

1000°C [16] en présence d'un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés (dioxyde de carbone, vapeur d'eau ou mélange des deux). L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité à la dimension plus large.

✓ **Activation chimique**

Contrairement au cas précédent, elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant. Parmi les réactifs utilisés on a : le chlorure de zinc ( $ZnCl_2$ ) [17], l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) [18] et l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) [19]. La carbonisation et l'activation proprement dite sont réunies en une seule étape. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800 °C à l'abri de l'air, le résidu est ensuite lavé et séché.

**I.2.1.3. Comparaison des deux procédés d'activation**

L'activation chimique apparait plus une méthode plus avantageuse que l'activation physique pour les raisons suivantes :

La synthèse des charbons actifs par activation chimique est réalisée en une seule étape alors que l'activation physique nécessite deux étapes distinctes de carbonisation et d'activation. Vu leurs températures d'activation, l'activation physique occasionne un cout énergétique plus important. Par contre, avec l'activation chimique, le rendement en charbon actif est meilleur puisque la carbonisation à très haute température est évitée. L'inconvénient majeur de l'activation chimique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. Le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif est illustré par la figure I.2 :

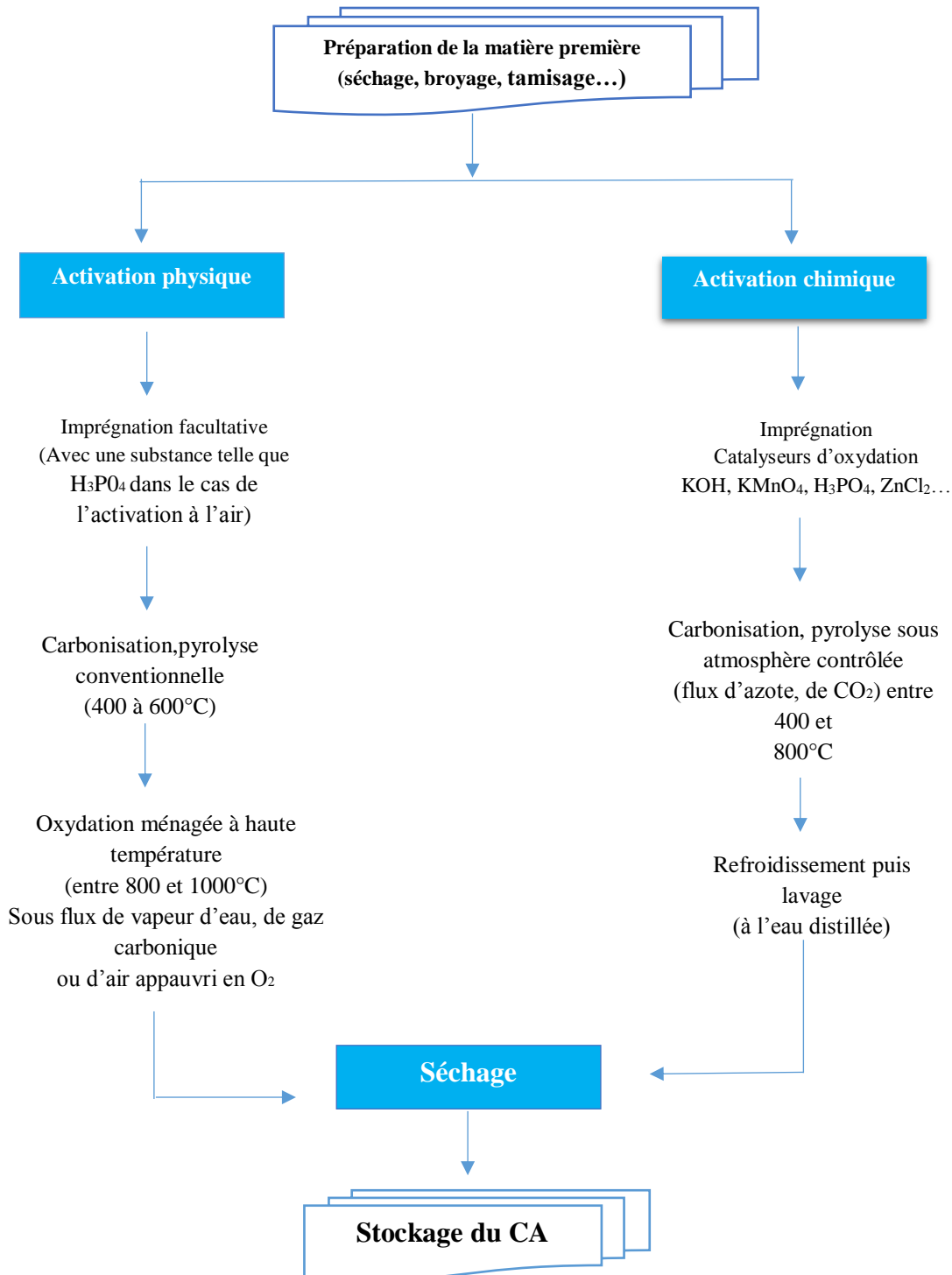


Figure I.2. Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif [20].

### I.2.2. Texture du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de noyaux aromatiques pour former une structure condensée des feuillets graphitiques, disposés de manière irrégulière les uns par rapport aux autres (figure I.3). Mais le produit obtenu ne possède qu'une porosité rudimentaire à cause des dépôts des goudrons et autres matières carbonées désorganisées qui obstruent ces

pores. Ces interstices sont à l'origine de la structure poreuse primaire des charbons actifs (figure I.4).

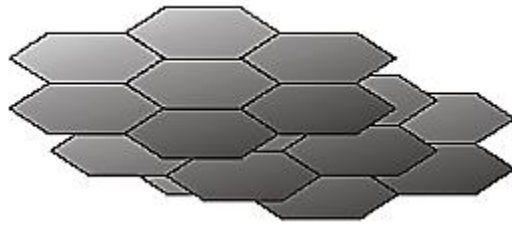


Figure I.3. Unité structurale de base (USB) d'un charbon actif [10].

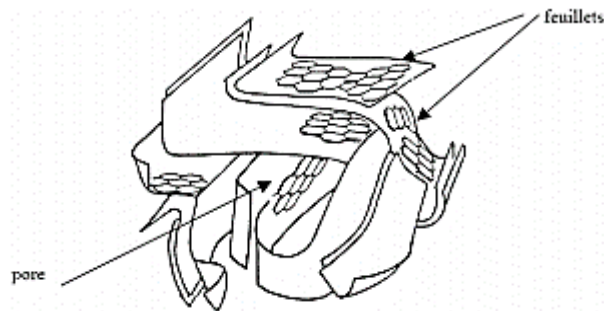


Figure I.4. Représentation schématique de la microstructure du charbon activé [21].

### I.2.3. Classification selon la porosité

Dans les caractéristiques texturales du charbon actif (porosité, aire spécifique), on peut trouver des pores de différentes tailles qui jouent un rôle important au niveau des capacités et des cinétiques d'adsorption, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [22], la porosité est divisée en trois différentes tailles de pores (figure I.5):

- ✓ Les micropores, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;
- ✓ Les mésopores, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm ;
- ✓ Les macropores, dont la taille des pores supérieurs à 50nm.

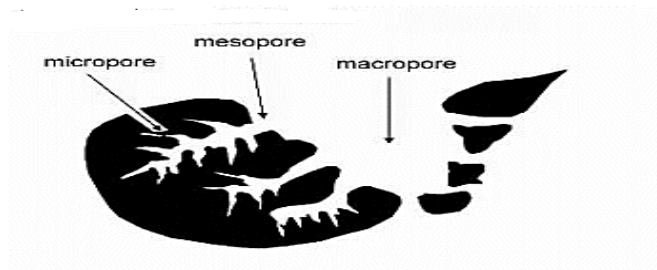


Figure I.5. Représentation de la structure poreuse de charbon actif [23].

Chaque type de pore joue un rôle particulier dans les phénomènes d'adsorption. Selon Dubinin, les macropores sont essentiellement ouverts vers l'extérieur de la particule de charbon actif. Les pores de transition branchés sur les macropores contrôlent le passage des adsorbats vers les micropores. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption, ils représentent presque la totalité de la surface offerte à l'adsorption [24].

#### **I.2.4. Les différents formes du charbon actif**

Les charbons actifs commerciaux existent sous plusieurs formes. Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon. Dans le cas le plus commun, la particule peut se présenter sous forme de poudre ou de grain. Les carbones activés peuvent aussi se présenter sous forme de fibres (précurseur à base de fibres végétales ou synthétiques) [25].

##### **I.2.4.1. Charbon actif granulé (CAG)**

Le charbon actif en grains peut être fabriqué soit sous forme de grains soit extrudée, Il est représenté par des particules de taille entre 2 à 8 mm et le diamètre moyen de pores est de 29 Å. Cette forme présente l'avantage de pouvoir être régénérée. Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption [26].

Ils sont utilisés en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle tels que : la couleur, le goût, l'odeur, demande en désinfectant. En outre, il est utilisé aussi dans le système de traitement 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 et les taches. 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. 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 et a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques [27-30].

#### **I.2.4.2. Charbon actif en poudre (CAP)**

Les charbons actifs en poudre sont pulvérisés avec une taille de moins de 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. Ils sont utilisés de préférence pour l'adsorption de solution en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les sucres et de nombreux autres liquides organiques. Par contre il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération [26, 27, 31, 32].

#### **I.2.4.3. Charbon actif sous forme de fibre (CAF)**

Les charbons actifs en fibre sont des composés sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés. Les premières fibres de carbone ont été fabriquées à partir de cellulose à la fin des années 1970, Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre 2000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  et sont facilement manipulables. Aujourd'hui les fibres de carbone sont utilisées principalement pour la fabrication de matériaux composites, de matériaux de friction à usage industriel et pour la confection de vêtements isolants à haute température. [33-36].

#### **I.2.5. Propriétés et caractéristiques physico-chimiques**

Les qualités d'adsorption des charbons actifs sont déterminés par leurs caractéristiques physiques et chimiques c'est-à-dire surface spécifique et distribution poreuse mais aussi par la composition chimique de leur surface. Ils permettent de déterminer les conditions d'utilisation du charbon actif. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

##### **I.2.5.1. La granulométrie**

C'est la mesure de la dimension des grains du charbon actif. Il est bien évident que tous les grains d'une certaine qualité du charbon n'ont pas la même dimension. Ainsi il est indisponible de faire l'étude statistique des dimensions des grains du charbon actif. La granulométrie consiste à peser un échantillon après séchage, ensuite par tamisage sur un empilement de tamis normalisés. On note le poids des matériaux qui ont traversé chaque tamis dont la maille est inférieure à la maille du tamis considéré, on exprime ce poids en pourcentage du poids de matériaux utilisés pour l'analyse[37] .

### I.2.5.2. La dureté

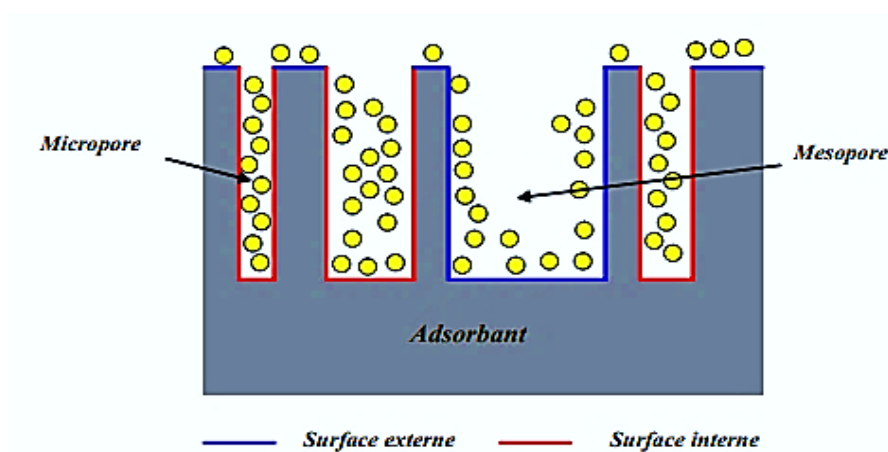
Exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation [37].

### I.2.5.3. Taux de cendre

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable présente dans le charbon actif. Souvent, les cendres sont constituées de sels de calcium et d'oxydes métalliques. Le taux de cendre est obtenu par combustion à des températures allant de 650°C à 1000°C, La composition de ces cendres peut être déterminée après lixiviation des éléments du charbon brut ou dissolution du résidu de combustion, puis analyse chimique de la solution correspondante. Plus le taux de cendres est bas, plus le charbon actif est meilleur [8].

### I.2.5.4. Surface spécifique d'un adsorbant

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs (figure I.6). Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)[38]. Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même.



**Figure I.6.** Représentation schématique de la surface interne et externe d'un charbon actif [39].

### I.2.5.5. Fonction de la surface

Les propriétés adsorbantes des charbons actifs sont non seulement dues à leur structure physique, mais aussi aux propriétés chimiques de la surface. La présence d'hétéro atomes à la surface du charbon (oxygène, azote, hydrogène...) va créer des groupements fonctionnels (acides ou basiques) pendant l'étape d'activation (figure I.7) [40].

On associe le caractère acide d'un charbon à la présence de groupements carboxyliques (ArCOOH), phénoliques (Ar-OH), lactoniques et anhydrides. Ces fonctions (en particulier les groupements carboxyliques) rendent la surface du charbon plus polaire et augmentent son affinité pour l'eau par formation de liaisons hydrogène [8].

La basicité du charbon est parfois également associée à des groupements oxygénés de surface (certains éthers et carbonyles, tels que pyrone et chromène, mais plutôt en général à la présence de régions riches en électrons  $\pi$  à l'intérieur des couches de graphène [41]. Ces sites riches en électrons joueraient le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons [42].

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, calorimétrie, spectroscopie infrarouge, désorption programmée en température, et méthode de Boehm.

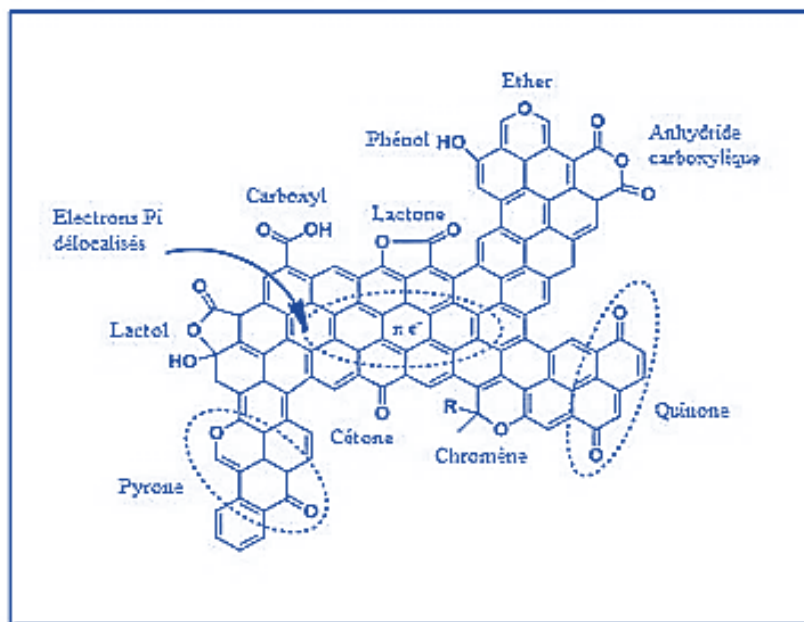


Figure I.7. Fonctionnalités de surface d'un carbone activé [26].

### **I.2.6. Régénération du charbon actif**

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement et il finit par ne plus pouvoir fixer les molécules à sa surface. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant. La régénération peut s'effectuer de différentes façons :

#### **✓ Régénération à la vapeur d'eau**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur d'eau peut être utile pour déboucher la surface des grains charbons et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés seront désorbés [43].

#### **✓ Régénération thermique**

En général, la régénération thermique s'effectue, en deux étapes, à savoir la carbonisation puis l'activation. On peut chauffer le charbon dans des fours). Le charbon régénéré thermiquement présente des propriétés légèrement différentes du charbon originel ; la taille des grains, la microporosité et la densité apparente, subissent une légère diminution tandis que la teneur en cendre augmente. Ce type de régénération, efficace à 100%, reste le procédé le plus appliqué actuellement, bien que la consommation d'énergie soit importante [43, 44], et que la manipulation du charbon saturé entraîne 5 à 10% de perte de masse par cycle de régénération. La régénération thermique est certainement le procédé qui donne la meilleure qualité de charbon, mais elle est grosse consommatrice d'énergie, c'est pourquoi d'autres procédés plus économiques sont également utilisés.

#### **✓ Régénération chimique**

Elle est basée sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée sur la surface du charbon actif. L'efficacité de la régénération est donc liée aux choix du réactif d'extraction en plus de tous les paramètres influençant l'adsorption ou la désorption. Les solvants organiques les plus utilisés sont : l'acétone ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ), l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ), le méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), l'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ), le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ), etc. On peut aussi citer les oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium

et l'eau oxygénée [45, 46]. Dans certains cas, la régénération chimique est plus économique que la régénération thermique, les pertes de masse de charbon étant de l'ordre de 0,5% de la masse traitée.

### **I.2.7. Les applications des charbons actifs**

Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons à présent nous intéresser à ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications. De nombreuses études ont montré que le charbon actif est efficace pour éliminer différents types de polluants tels que le phénol, le naphthalène et les composés inorganiques tels que les métaux lourds [47-51]. Les charbons actifs sont utilisés aussi dans la purification des gaz (atmosphère confinée). En effet, ils sont déjà utilisés couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO<sub>2</sub> dans le contexte de production de l'hydrogène pur [52]. Ils sont largement utilisés dans les filtres à air dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air [53]. Ils ont été également utilisés comme un support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant hydrogénation, oxydation, halogénéation, hydratation, isomérisation et polymérisation [4].

## Partie B. Généralités sur le phénomène d'adsorption

Aujourd'hui, le phénomène d'adsorption est devenu un outil incontournable pour la purification et la séparation de toute substance indésirable. Des modèles théoriques permettant de décrire ce phénomène sont largement décrits dans la littérature.

Cette partie de chapitre est consacré à la description des phénomènes régissant le mécanisme de la sorption et ses différentes isothermes.

### I. Historique

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensables. En 1777, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz. Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans le solide sans interagir [54].

#### I.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. C'est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses (figure.I.1).

On appelle généralement «adsorbat» l'entité chimique qui s'adsorbe et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe l'adsorbat. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat [55].

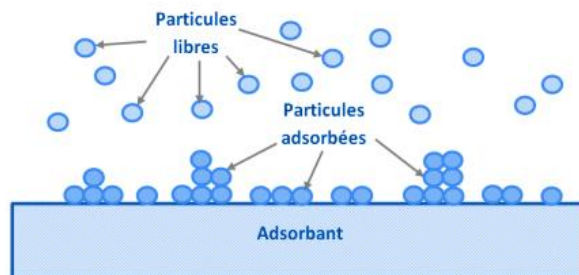


Figure I.1.Représentation particulière de l'adsorption [56].

## **I.2. Les différents types d'adsorption**

Pour la définition de l'adsorption, la quantité la plus importante à considérer concerne l'énergie d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. On distingue deux types d'adsorption selon la nature des interactions en jeu : la physisorption et la chimisorption.

### **I.2.1. Adsorption physique ou physisorption**

La physisorption est un phénomène dans lequel la fixation des molécules d'adsorbât sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van Der Waals (liaison de type électrostatique). Il se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température). L'adsorption physique est rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles qui agissent entre deux particules voisines. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat [14].

### **I.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption**

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée [57].

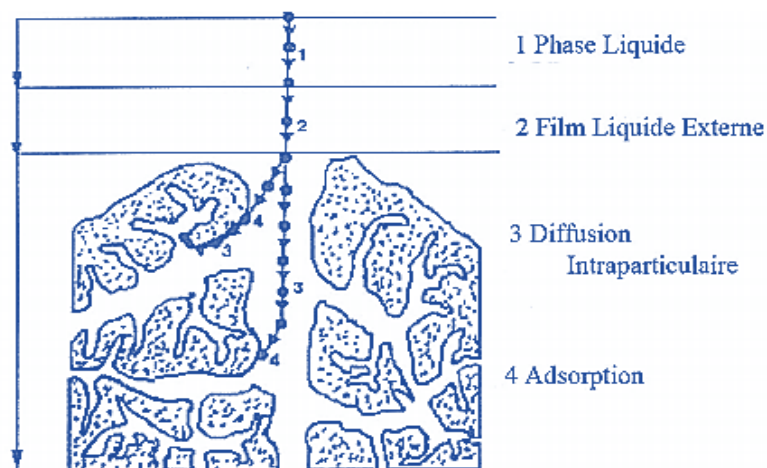
**Tableau I.1.** Différences principales entre les deux types d'adsorption [58].

<b>Propriétés</b>	<b>Adsorption physique</b>	<b>Adsorption chimique</b>
Type de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq 84$ KJ/mole	$> 84$ KJ/mole
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile

Cinétique	Rapide	lente
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

### I.3.Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurs éléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapes intermédiaires. En effet, pour que l'adsorbât termine son parcours fixé à un site adsorbant, il faut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (figure.I.2) [59]:



**Figure I.2.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [58].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### **I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

##### **I.4.1. Structure de l'adsorbant**

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle déterminant dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [60].

##### **I.4.2. Influence de l'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [61].

##### **I.4.3. Influence du pH**

Le pH est un paramètre prédominant qui a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides ou moléculaires [61].

##### **I.4.4. Influence de la température**

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [61].

##### **I.4.5. Polarité**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénols et autres dérivés benzéniques) est importante avec les

adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine,...)[62].

### **I.5.Capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...) [63].

### **I.6.Equilibre d'adsorption**

Pour étudier l'équilibre d'adsorption de l'adsorbat sur un adsorbant, l'approche la plus fréquemment employée consiste à mesurer l'isotherme d'adsorption. Elle représente la quantité de l'adsorbat ( $q_e$ ) en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $C_e$ ), et correspond au partage de l'adsorbat entre la phase liquide et la phase solide [64].

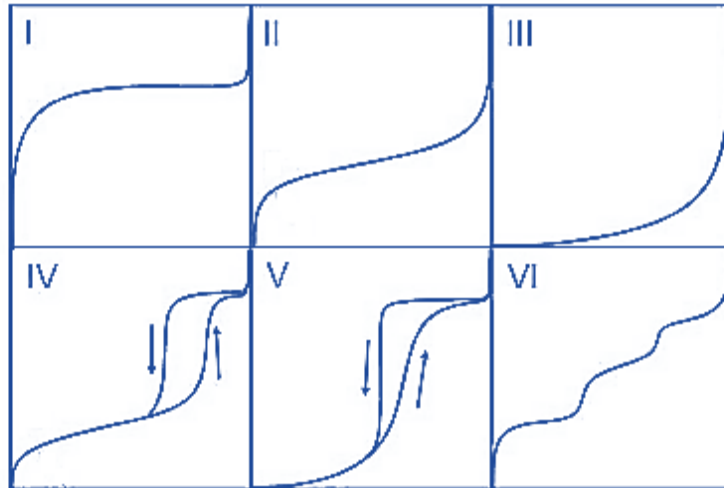
### **I.7. Isothermes d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique[65]. Elles permettent essentiellement :

- ✓ de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- ✓ d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- ✓ de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

### **I.8. Classification des isothermes**

Brunauer et al (1943) [66] ont répertorié six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz tandis que Giles et Smith (1974) [67] en ont répertorié quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : les allures sont présentées sur les figures.I.3 et I.4.



**Figure I.3.** Classification des isothermes d'adsorption (Gaz-solide) [68].

**Les isothermes de type I :** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli.

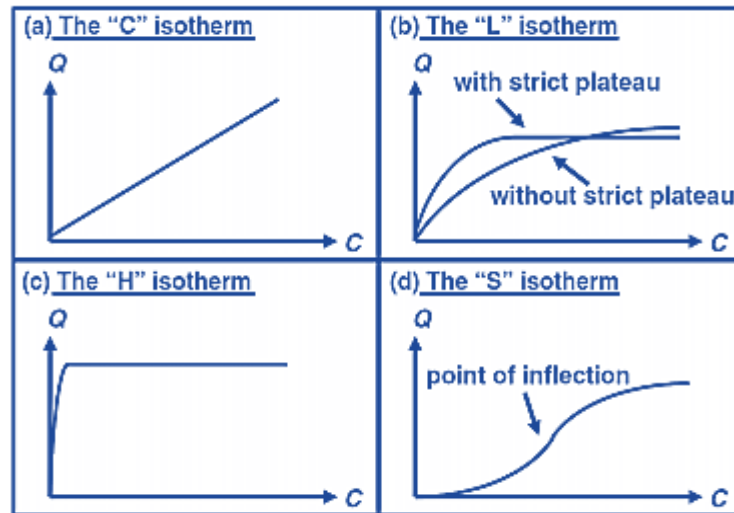
**Les isothermes de type II :** correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

**Les isothermes de type III :** indiquent la formation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.

**L'isotherme de type IV :** peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées

**L'isotherme de type V :** traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes (forte interaction entre les adsorbats), l'interaction entre les molécules d'adsorbat et le solide tant faible.

**L'isothermes de type VI :** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.



**Figure I.4.** Classes des isothermes d'après Gilles et al (Liquide-solide) [67].

**Courbes du type S :** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

**Courbes de type L :** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

**Courbes de type H :** La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

**Courbes de type C :** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant.

## I.9. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration de la solution à l'équilibre. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme isothermes. En règle générale, de telles isothermes sont traitées par plusieurs modèles, parmi lesquels on peut citer les modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et les modèles à trois paramètres (Liu, Redlich-Peterson, Khan).

### I.9.1. Isotherme de Langmuir

En 1916 Irving Langmuir a édité une nouvelle isotherme qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (figure I.5).

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [69,70] :

- ✓ La surface de l'adsorbant est uniforme, c.-à-d., tous les emplacements d'adsorption sont égaux (Énergétiquement homogène) ;
- ✓ Les molécules adsorbées n'agissent pas les une sur l'autre. (Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées) ;
- ✓ Toute l'adsorption a lieu par le même mécanisme ;
- ✓ À adsorption maximale seulement une monocouche est formée, les molécules de l'adsorbant ne se déposent pas sur les molécules déjà adsorbées ;
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- ✓ Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- ✓ La réaction d'adsorption est réversible.

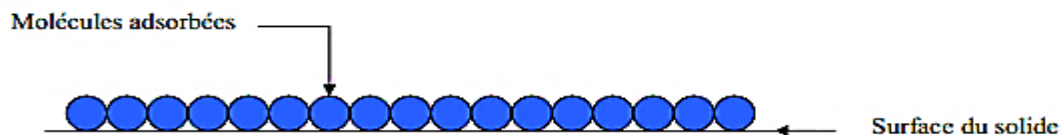


Figure I.5. modèle d'une monocouche [71].

Le modèle de Langmuir s'exprime sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.1)$$

Avec :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$q_m$ : quantité maximale pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre en soluté de la solution (mg/L) ;

$K_L$  : coefficient d'adsorption de Langmuir (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (I.2)$$

### I.9.2. Isotherme de Freundlich

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

C'est une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption[72].

Elle se présente sous la forme :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.3)$$

Avec :

$K_F$  : est appelé constante de Freundlich. Elle donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

$n$  : intensité d'adsorption.

$q_e$ : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/L).

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (I.4)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [58, 73] :

- ✓  $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- ✓  $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.
- ✓  $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L.
- ✓  $1/n \ll 1$  l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [74, 75]:

- ✓  $n$  est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- ✓  $n$  est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- ✓  $n$  est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

### I.9.3. Isotherme de Liu

C'est un modèle à trois paramètres, il prédit que les sites actifs de l'adsorbant, ne peuvent pas présenter la même énergie. Par conséquent, l'adsorbant peut présenter des sites actifs préférés par les molécules d'adsorbant pour l'occupation. IL est exprimée sous la forme [76, 77]:

$$q_e = \frac{q_{\max}(K_g C_e)^{n_L}}{1+(K_g C_e)^{n_L}} \quad (I.5)$$

Avec :

$K_g$  : contant d'isotherme de Liu (L/mg).

$n_L$  : exposant de l'équation de Liu (sans dimension).

### I.9.4. Isotherme de Redlich-Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Il a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse et par analogie, son équation peut être appliquée dans des systèmes homogènes et hétérogènes dû à sa polyvalence. Elle s'exprime par [78-80] :

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1+a_R C_e^g} \quad (I.6)$$

Avec :

$K_R$  (L/g) et  $a_R$  (L/mg) : constantes d'isotherme de Redlich-Peterson.

$g$  : constante (sans dimension) variant entre 0 et 1. Elle confère au modèle de Redlich-Peterson ses deux tendances limites, à savoir la forme du modèle de Langmuir quand  $g = 1$  et la forme de la loi d'Henry (i.e. le modèle de Freundlich aux basses concentrations et pressions) pour  $g = 0$ .

### I.9.5. Isotherme de Khan

Il est développé pour démontrer les données d'adsorption à l'équilibre, il est applicable à des solutions aqueuse dilués, il est exprimé par [79,81] :

$$q_e = \frac{q_m b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{a_K}} \quad (I.7)$$

Avec :

$b_K$  : constant d'isotherme de Khan ;

$a_K$  : exposant de l'équation de Khan (sans dimension).

### I.10. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention [82].

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à l'intérieur des particules de l'adsorbant. Ils permettent aussi de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité maximale adsorbée à l'équilibre.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer six modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle d'avrami, le modèle d'ordre général, le modèle d'elovich et le modèle de diffusion intraparticulaire.

#### I.10.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren [83] a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide .Il a été

supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre,  $q_e$ , et la quantité  $q_t$  adsorbée à cet instant [84,85]. Il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible.

Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante [86] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (I.8)$$

Avec

$q_e$  : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (m /g) ;

$q_t$  : la capacité d'adsorption au temps  $t$  (mg/ g) ;

$t$  : le temps de contact (min),

$k_1$  : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation I.8 pour les conditions aux limites : ( $q_t = 0$  à  $t=0$  , et  $q_t = q$  à  $t = t$ ), nous donne l'équation (I.9) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (I.9)$$

La forme non-linéaire de l'équation (I.9) est :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-K_1 t)) \quad (I.10)$$

### I.10.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [82]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo second ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [87]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.11)$$

Avec :

$k_2$  : constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol/min).

En intégrant l'équation (I.11) entre les instants initiaux (à  $t=0$ ,  $q_t = 0$ ) et finaux, on obtient la relation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.12})$$

La forme non-linéaire de l'équation (I.12) est :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (\text{I.13})$$

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption  $h_0$  (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h_0 = K_2 (q_e)^2 \quad (\text{I.14})$$

### I.10.3. Modèle d'Avrami

La fonction exponentielle du modèle d'Avrami a été créée pour vérifier la possibilité de modification du mécanisme d'adsorption intervenant au cours du processus d'adsorption, en fonction du temps d'adsorption. Il est exprimé mathématiquement par [88, 89]:

$$q_t = q_e (1 - \exp(-(K_{AV} - t))^{n_{AV}}) \quad (\text{I.15})$$

Avec :

$k_{AV}$  : constante cinétique d'Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ) ;

$n_{AV}$  : ordre fractionnaire d'adsorption.

### I.10.4. Modèle d'ordre général

Le modèle cinétique d'ordre général indique que l'ordre d'un processus d'adsorption doit suivre logiquement la même tendance que celle d'une réaction chimique, l'ordre de la réaction étant mesuré expérimentalement au lieu d'être limité par un modèle donné. Ce modèle est représenté par l'équation suivante [77] :

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{\frac{1}{1-n}}} \quad n \neq 1 \quad (\text{I.16})$$

Avec :

$k_N$ : constante cinétique de vitesse d'adsorption ( $\text{min}^{-1} \cdot (\text{g} / \text{mg})^{n-1}$ ) ;

$n$ : ordre d'adsorption.

### I.10.5. Modèle d'Elovich

Le modèle cinétique d'Elovich décrit l'adsorption chimique sur des adsorbants hétérogènes. L'équation d'Elovich est généralement exprimée comme suit [90] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (\text{I.17})$$

Avec :

$\alpha$ : le taux d'adsorption initiale ( $\text{mg/g/min}$ ) ;

$\beta$ : la constante de désorption ( $\text{g/mg}$ ) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

Pour les conditions aux limites :  $q_t = 0$  à  $t = 0$  et  $q_t = q_t$  à  $t = t$ , et avec  $\alpha \cdot \beta \gg 1$ , l'équation (I.17) devient :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{I.18})$$

### I.10.6. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris [91]. La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = K_{id} t^{1/2} + C \quad (\text{I.19})$$

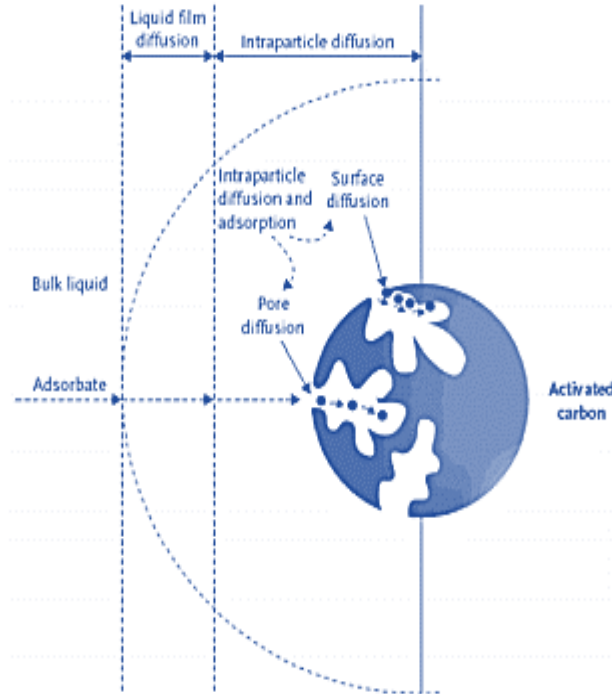
Avec :

$K_{id}$  : la constante de la diffusion intra particule en ( $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) ;

$C$  : est l'ordonnée à l'origine ; représente la valeur de l'épaisseur de couche limite [82].

Il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [73] et qui sont les suivantes (Figure I.6) :

- ✓ Le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule ;
- ✓ Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante ;
- ✓ Le transfert du soluté vers les sites adsorbants ;
- ✓ Interaction entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.



**Figure I.6.**Phénomène et étape de transfert de soluté vers le charbon actif [92].

Lorsque la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe  $qt = f(t^{0.5})$  sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption [93]. Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus [94].

### I.11. Etude thermodynamique de l'adsorption

La détermination des paramètres thermodynamiques est très importante pour mieux comprendre l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet aussi en principe de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat. D'une façon générale Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van't Hoff [95, 96].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (I.20)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.21})$$

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I.22})$$

Avec :

K : La constante d'équilibre K ;

$\Delta G^\circ$  : l'enthalpie libre (KJ.mole<sup>-1</sup>) ;

$\Delta H^\circ$  : variation de l'enthalpie (KJ.mole<sup>-1</sup>) ;

$\Delta S^\circ$  : variation de l'entropie (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) ;

T : température (K) ;

R : La constante des gaz parfait (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>).

## Partie C. Les colorants synthétiques

### I.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [97].

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui a la propriété de colorer durablement le support en s'y fixant. Pour qu'un composé soit colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des groupes auxochromes [97].

### I.2. Définitions

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [97,98].

**Tableau I.1.** Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique remarqué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [99].

Les domaines d'application des colorants sont nombreux et variés. On demande de plus en plus que les objets de consommation soient colorés et ces objets changeant, il faut sans cesse chercher de nouvelles méthodes de travail, de nouveaux colorants, etc... , pour répondre aux nouvelles demandes.

Sans que cette prétend être complète, voici leurs applications essentielles [100] :

- ✓ Teinture et impression sur fibres et tissus de tous genres ;
- ✓ Teintures du bain de filage des fibres chimiques ;
- ✓ Teintures du cuir et des fourrures ;
- ✓ Teintures du papier et du parchemin ;
- ✓ Teintures du caoutchouc, des feuilles et des matières plastiques ;
- ✓ Colorants pour toutes les techniques de la teinture ;
- ✓ Préparation de couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiment ;

- ✓ Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- ✓ Colorants pour les arts graphiques et l'impression des livres, la lithographie, l'impression des affiches, l'impression sur caoutchouc ;
- ✓ Colorants pour les vernis à l'alcool, les résines, les vernis nitrocellosiques ;
- ✓ Préparation des encres ;
- ✓ Préparation des rubans de machines à écrire, des papiers copiant ;
- ✓ Préparation des craies de couleur, crayons de couleur ;
- ✓ Coloration des denrées alimentaires. (confiserie, pâtisserie, siroperie et la fromagerie...etc) ;
- ✓ Colorants pour les emplois médicaux.

### **I.3.Classification des colorants**

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent [101].

#### **I.3.1.Classification chimique des colorants**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [102] nous pouvons ainsi citer (figure I.1) :

##### **I.3.1.1.Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. A classe de ces colorants est très développée et actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [102, 103].la présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [104].

##### **I.3.1.2. les colorants anthraquinoniques**

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleue et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle  $>C=O$  sur un noyau quinonique qui est le chromogène [97]. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [61]. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

### **I.3.1.3. Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [97].

### **I.3.1.4. Les colorants indigoïdes**

La plus important des colorants indigoïdes est l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo. Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales [105, 106].

### **I.3.1.5. Les colorants xanthènes**

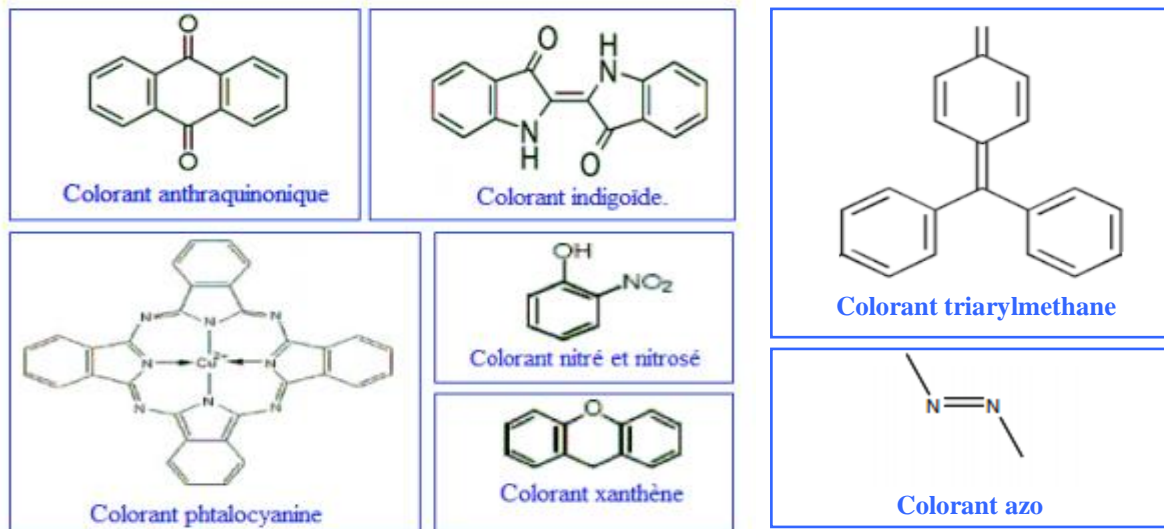
Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrane encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [107].

### **I.3.1.6. Les phtalocyanines**

Ce type des colorants est caractérisé par une structure complexe possédant un atome central métallique. Ils sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres[61].

### I.3.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés possèdent une structure simple caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un électro-donneur. Ces composés nitrés sont à la base des colorants anioniques dispersés ou à des pigments dans des nuances limitées au jaune et au brun. Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel [61,97].



**Figure I.1.** Structure moléculaire des colorants selon la classification chimique.

### I.3.2. Classification tinctoriale

Ce type de classification nous renseigne sur le domaine d'application des colorants. Il s'intéresse essentiellement à la solubilité des colorants dans le bain de teinture et de son affinité pour les différentes fibres textiles ; celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. Donc différentes catégories tinctoriales définies par les auxochromes [108]. Il faut noter que l'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué [109]. Nous pouvons ainsi distinguer (figure I.2) :

#### I.3.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Très solubles dans l'eau grâce à la présence d'un ou de plusieurs groupes sulfoniques ou carboxylique dans la molécule du colorant. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amines des fibres textiles. Certains colorants acides ont été sélectionnés pour la teinture de la laine, de la soie, des fibres de polyamide et de polyacrylonitrile, ce qui permet d'obtenir des coloris très vifs et souvent

solide à la lumière. Ils servent à la teindre les fibres artificielles de caséine, de protéine, d'arachide et de maïs, ainsi que les fibres de cellulose animalisée [110].

#### **I.3.2.2. Les colorants basiques ou cationiques**

C'est la classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton [110].

#### **I.3.2.3. Les colorants de cuve**

Ils sont surtout employés pour la teinture des fibres cellulosiques ainsi que pour celles des polyamides. Son action se déroule en deux étapes. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur la fibre. Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [103].

#### **I.3.2.4. Les colorants directs**

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [110].

#### **I.3.2.5. Les colorants à mordants**

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement consiste à opérer, en présence d'un hydroxyde métallique de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr, Cu) qui joue le rôle d'agent intermédiaire, à établir une liaison entre la fibre textile et le colorant [108].

#### **I.3.2.6. Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [110].

### I.3.2.7. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester[61].

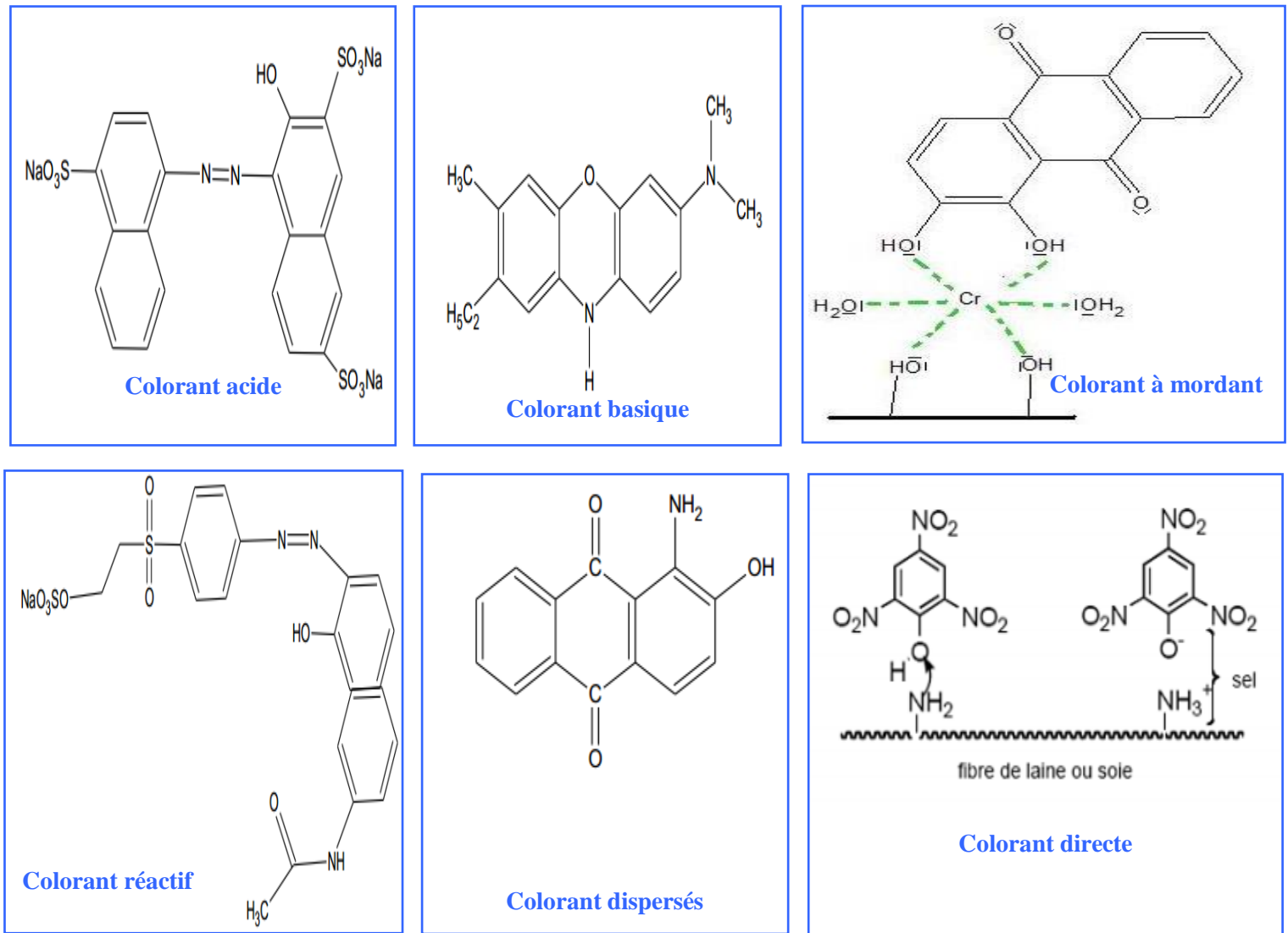
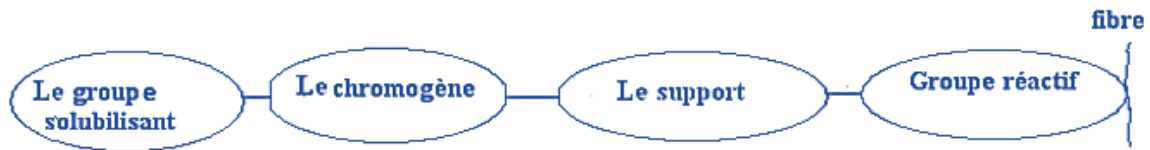


Figure I.2. Structure moléculaire des colorants selon la classification tinctoriale.

#### I.4. Mécanisme de fixation des colorants

On peut schématiser la structure colorant-fibre ; une fois le colorant est fixé sur la fibre ; comme suit [111]:



Le support combine le chromogène avec le groupe réactif du colorant [112]. Le colorant peut se fixer sur la fibre soit par les forces de Van der Waals, liaison d'hydrogène ou bien par les interactions hydrophobiques, cette fixation dépend de la nature du colorant et de ces constituants chimiques. Le bon attachement entre le colorant et la fibre est le résultat de la formation de liaison covalente par des interactions électrostatiques quand le colorant et la fibre ont des charges opposées [103].

La réaction entre le colorant et la cellulose est provoquée par un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium) qui absorbe l'atome du groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose.

Le pourcentage de fixation des colorants diffère d'un colorant à un autre [111].

#### I.5. problèmes environnementaux issus de l'industrie des colorants

L'utilisation énorme des colorants dans l'industrie pose un principal problème environnemental qui est celui des quantités d'eaux rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, d'où ils disposent de bonnes données historiques sur les rejets atmosphérique pour chaque procédé spécifique, mais ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultantes d'une combinaison complexe de facteurs, telle que les types de fibres et la présentation de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

Devant l'extrême diversité des rejets, il est évident que les effluents issus de l'industrie textile et de tannerie déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. Actuellement, les rejets des deux industries sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels [111, 113, 114].

### **I.6.Toxicité des colorants**

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés, raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher potentiellement des effets cancérogènes [115].

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile et de tannerie sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement [116]. Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [117].

Miller s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine caractérisée après empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [98].

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [118]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [119] et Hawkins et al. [120] quand ils ont démontré que l'érythrosine, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques.

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée

et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [121]. On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [122]. Le carmin d'indigo, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients. Il peut également causer des irritations gastrointestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [123]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris et une toxicité à court terme chez le porc [124].

## **I.7. Les procédés d'élimination des colorants**

L'utilisation intense et irrationnelle des colorants et l'énorme risque que représente pour la qualité de l'environnement et pour la santé humaine, ont été à l'origine de plusieurs travaux visant l'élimination de ces polluants. Des procédés, physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éradiquer ces colorants des milieux aquatiques (figure I.3).

### **I.7.1. Méthodes physiques**

#### **I.7.1.1. Les techniques membranaires**

Les techniques membranaires sont considérées parmi les méthodes les plus importantes dans le domaine du traitement des eaux grâce à leurs efficacités et leurs respects de l'environnement puisque ce genre de traitement se fait sans addition de produits chimiques. Les membranes sont des filtres extrêmement fins capables de filtrer l'eau et par conséquent d'éliminer les contaminants existants [61].

On distingue quatre types de membranes utilisées pour l'élimination des colorants synthétiques. Elles sont appliquées dans la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration. La microfiltration est généralement utilisée pour la rétention des colorants dispersés ou de cuve [125]. L'ultrafiltration est généralement utilisée pour la purification de l'eau souterraine. Elle possède une grande efficacité en combinaison avec la méthode coagulation/floculation. Petrova et stoychev [126] ont expérimenté cette technique pour la rétention des colorants bifonctionnels. La nanofiltration donne souvent des taux d'élimination importants des colorants présents dans des effluents de l'industrie textile. L'osmose inverse est la technique la plus répandue en relation avec son efficacité vis-à-vis de la rétention de matières colorantes [127].

### **I.7.1.2.Adsorption**

L'adsorption sur les phases solides est une méthode qui a donné des résultats prometteurs pour l'élimination des colorants. De nombreux matériaux ont montré des capacités considérables de rétention de ces polluants. Le charbon actif est parmi les adsorbants le plus utilisé dans les filières de traitement d'eaux grâce à sa surface spécifique importante riche en sites actifs, sa capacité d'adsorption élevée et sa réactivité extérieure importante [128,129]. En effet, l'adsorption sur charbons actifs présente de nombreux avantages: elle permet l'élimination d'une large gamme de polluants, dont différents types de colorants, mais aussi d'autres polluants organiques et inorganiques, tels que les phénols, les ions métalliques, les pesticides, les substances humiques, les détergents, ainsi que les composés responsables du goût et de l'odeur. A l'inverse de la précipitation, l'adsorption est plutôt efficace dans le domaine des faibles concentrations [130,131].

### **I.7.2.Méthodes physico-chimique**

#### **I.7.2.1.La coagulation – floculation**

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires[132].

### **I.7.3.Méthodes chimiques**

Les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et aussi pour les polluants organiques dangereux présents en faible concentration. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée [61, 133].

Le procédé d'oxydation classique consiste à ajouter un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ), l'oxygène ( $O_2$ ) et l'ozone ( $O_3$ ). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer

certaines colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous-produits cancérigène pour l'homme.

Le procédé d'oxydation avancée est basé sur la génération d'un radical  $\cdot\text{OH}$  qui est un oxydant très fort et très réactif capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont réfractaires.

#### **I.7.4.Méthodes biologiques**

Cette méthode consiste à décomposer les polluants organiques présents dans l'eau par des microorganismes. On distingue deux modes pour ce type de traitement :

Mode de traitement aérobie qui se déroule dans un bassin constitué de boues actives sur lesquelles les polluants organiques vont subir une biodégradation par les bactéries et les autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette opération se caractérise par une efficacité vis-à-vis de certains polluants organiques. Par contre les colorants possédants une structure chimique complexe et un poids moléculaire important tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs exhibent une forte résistance à la biodégradation [133,135].

Le mode de traitement anaérobie est basé sur la dégradation des polluants organiques par des microorganismes en absence d'oxygène. Il conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce mode de traitement présente une efficacité important pour la décoloration des effluents particulièrement ceux qui ont une DCO relativement élevé. Par contre pour certains colorants notamment les azoïques, la dégradation anaérobie provoque la formation des amines qui sont plus toxique que les composés initiaux [136,137].

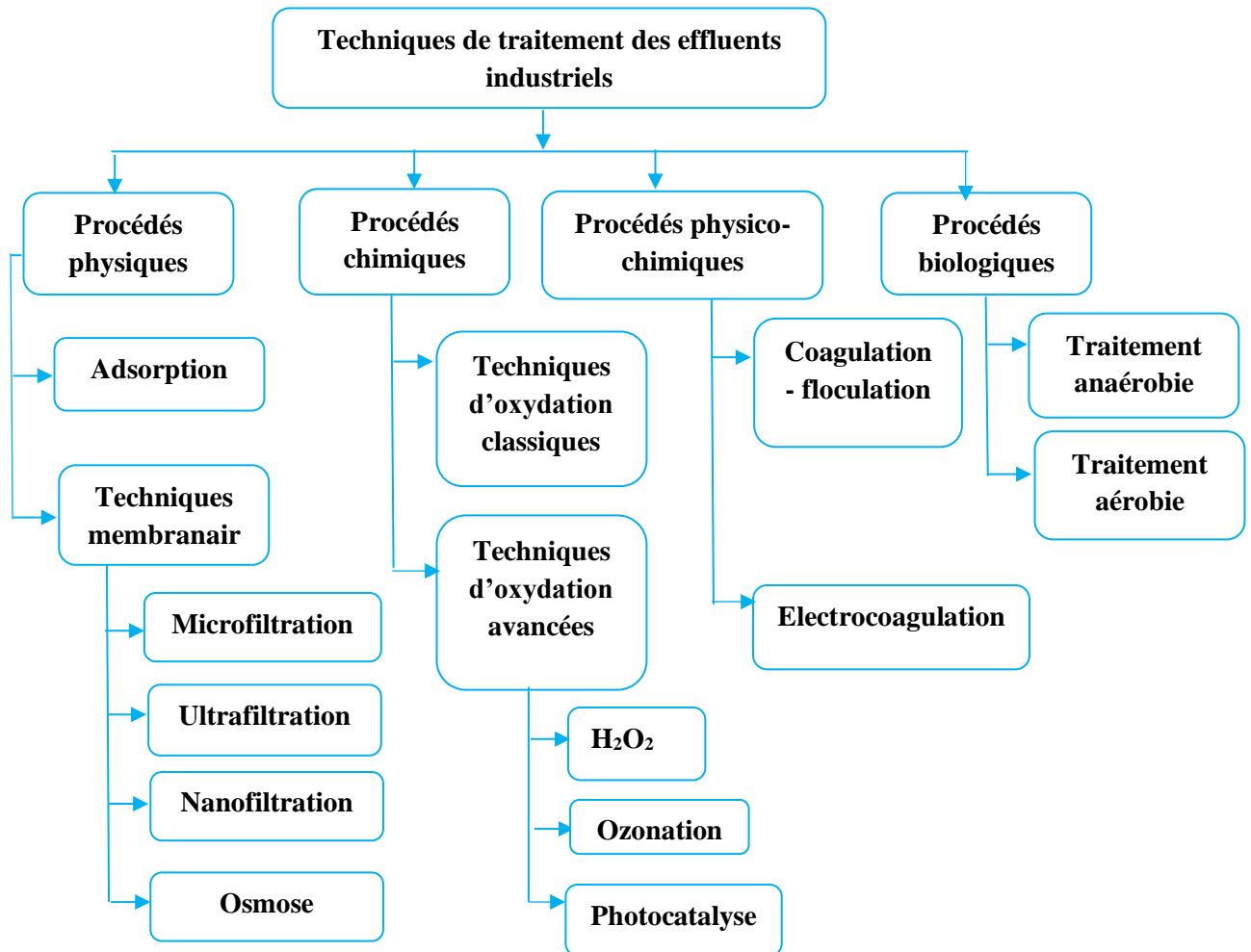


Figure I.3. Différentes techniques de traitements des eaux usées.

### I.8. Conclusion

Comme mentionné plus haut le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique, mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles. Les chercheurs ont donc proposé différents schémas de traitements en fonction de la composition des effluents et de l'utilisation finale des eaux traitées. Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe une place de choix, en raison de sa grande capacité d'adsorption pour de nombreux composés chimiques.

---

## ***Références bibliographiques***

---

## *Références bibliographiques*

- [1] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification, *Carbon* 35 (1997) 1315-1319.
- [2] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, M. Sillanpää, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 499-511.
- [3] K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions, *Bioresource technology* 87 (2003) 129-132.
- [4] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier(2006).
- [5] R.C. Bansal, M. Goyal, *Activated carbon adsorption*, CRC press(2005).
- [6] S. Sircar, T. Golden, M. Rao, Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon* 34 (1996) 1-12.
- [7] J.-M. Vanson, *Interdépendence entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique*, Thèse de doctorat, Paris, (2016).
- [8] C. Ayral, *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2009).
- [9] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [10] M.A. Slasli, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux*, Thèse de Doctorat, Suisse, (2002).
- [11] M. López-Ramón, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, R. Hidalgo-Alvarez, Activated carbons from a subbituminous coal: pore texture and electrokinetic properties, *Carbon* 31 (1993) 815-819.
- [12] J.Á. Menéndez Díaz, I. Martín-Gullón, *Types of carbon adsorbents and their production*, (2006).
- [13] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, Tailored porous materials, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 2633-2656.
- [14] M.L. Sekirifa, *Etude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux*, Thèse de Doctorat, Annaba, (2012).

- [15] M. Turmuzi, W.R.W. Daud, S.M. Tasirin, M.S. Takriff, S. Iyuke, Production of activated carbon from candlenut shell by CO<sub>2</sub> activation, *Carbon* 42 (2004) 453-455.
- [16] S.-J. Park, K.-D. Kim, Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites, *Carbon* 39 (2001) 1741-1746.
- [17] J. Tay, X. Chen, S. Jeyaseelan, N. Graham, Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk, *Chemosphere* 44 (2001) 45-51.
- [18] N. Haimour, S. Emeish, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid, *Waste Management* 26 (2006) 651-660.
- [19] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 94 (2003) 231-239.
- [20] E.F. Mohamed, Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxidation, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2011).
- [21] H.F. Stoeckli, Microporous carbons and their characterization: the present state of the art, *Carbon* 28 (1990) 1-6.
- [22] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing, K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994) 1739-1758.
- [23] M. Inagaki, Pores in carbon materials-importance of their control, *New Carbon Materials* 24 (2009) 193-232.
- [24] F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Thèse de Doctorat, France, (2008).
- [25] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of hazardous materials* 97 (2003) 219-243.
- [26] H. Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de Doctorat, Grenoble France, (2015).
- [27] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), Thèse de Doctorat, Toulouse, INPT, (2007).
- [28] S. Baup, Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle: Elaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin

de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption, Thèse de Doctorat, France, (2000).

[29] L.N. Nguyen, F.I. Hai, J. Kang, W.E. Price, L.D. Nghiem, Removal of trace organic contaminants by a membrane bioreactor–granular activated carbon (MBR–GAC) system, *Bioresource technology* 113 (2012) 169-173.

[30] W. Hijnen, G. Suylen, J. Bahlman, A. Brouwer-Hanzens, G. Medema, GAC adsorption filters as barriers for viruses, bacteria and protozoan (oo) cysts in water treatment, *water research* 44 (2010) 1224-1234.

[31] D. Cook, G. Newcombe, P. Sztajn bok, The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: predicting PAC doses in four raw waters, *Water Research* 35 (2001) 1325-1333.

[32] M. Ormad, N. Miguel, A. Claver, J. Matesanz, J. Ovelleiro, Pesticides removal in the process of drinking water production, *Chemosphere* 71 (2008) 97-106.

[33] J. Wu, D. Chung, Increasing the electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon fiber polymer–matrix composite by using activated carbon fibers, *Carbon* 40 (2002) 445-447.

[34] G. Marbán, R. Antuña, A.B. Fuertes, Low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> over activated carbon fiber composite-supported metal oxides, *Applied Catalysis B: Environmental* 41 (2003) 323-338.

[35] R. Gottipati, Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase, Thèse de Doctorat, L'inde, (2012).

[36] E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, *Journal of hazardous materials* 136 (2006) 542-552.

[37] I. Benhamed, Amélioration par ajout d'un métal de transition de la régénération in situ d'un charbon actif par oxydation catalytique, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2015).

[38] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American chemical society* 60 (1938) 309-319.

[39] R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active carbon*, Marcel Dekker (1988).

[40] M.A. Al-Ghouti, Y.S. Al-Degs, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants, *Chemical engineering journal* 173 (2011) 115-128.

- [41] M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon* 37 (1999) 1215-1221.
- [42] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- [43] N.J. Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2010).
- [44] A. Bagreev, H. Rahman, T.J. Bandosz, Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent, *Carbon* 39 (2001) 1319-1326.
- [45] C.-C. Leng, N.G. Pinto, An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon, *Industrial & engineering chemistry research* 35 (1996) 2024-2031.
- [46] R. Martin, W. Ng, The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon, *Water research* 21 (1987) 961-965.
- [47] G. Stavropoulos, P. Samaras, G. Sakellariopoulos, Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 414-421.
- [48] X. He, Z. Wu, Z. Sun, X. Wei, Z. Wu, X. Ge, G. Cravotto, A novel hybrid of  $\beta$ -cyclodextrin grafted onto activated carbon for rapid adsorption of naphthalene from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids* 255 (2018) 160-167.
- [49] H. Guedidi, L. Reinert, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, Adsorption of ibuprofen from aqueous solution on chemically surface-modified activated carbon cloths, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3584-S3594.
- [50] C. Djilani, R. Zaghdoudi, F. Djazi, B. Bouchekima, A. Lallam, A. Modarressi, M. Rogalski, Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53 (2015) 112-121.
- [51] K. Legrouri, E. Khouya, H. Hannache, M. El Hartti, M. Ezzine, R. Naslain, Activated carbon from molasses efficiency for Cr (VI), Pb (II) and Cu (II) adsorption: a mechanistic study, *Chemistry International* 3 (2017) 301-310.
- [52] M.G. Plaza, S. García, F. Rubiera, J. Pis, C. Pevida, Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies, *Chemical Engineering Journal* 163 (2010) 41-47.
- [53] C. Ao, S. Lee, Indoor air purification by photocatalyst TiO<sub>2</sub> immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner, *Chemical engineering science* 60 (2005) 103-109.

- [54] C. Cardot, Les traitements de l'eau. Procédés physico-chimiques et biologiques, Ed. Ellipse. Paris, Marketing SA France 256 (1999).
- [55] T. Ainane, Valorisation de la biomasse algale du Maroc: Potentialités pharmacologiques et Applications environnementales, cas des algues brunes *Cystoseira tamariscifolia* et *Bifurcaria bifurcata*, Thèse de Doctorat, Casablanca, (2011).
- [56] S. Ghali, Etude de la carbonisation d'un précurseur végétal, les noyaux d'olives. utilisation dans le traitement des eaux, Mémoire de magister, Skikda, (2008).
- [57] I. Bouaziz Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Toulouse, (2014).
- [58] H. Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, (2013).
- [59] A.W. Adamson, A.P. Gast, Physical chemistry of surfaces, Edition John Wiley New York.(1967).
- [60] N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Batna, (2014).
- [61] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan (2016).
- [62] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Strasbourg, (2011).
- [63] N.B.F. Nekaa, Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels, Thèse de Doctorat, Constantine, (2006).
- [64] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat, Tlemcen, (2009).
- [65] K. Bellir, Caractérisation et étude de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges, Mémoire de Magister, Constantine, (2002).
- [66] W. Russel, The Adsorption of Gases and Vapors. Volume I: Physical Adsorption (Brunauer, Stephen), ACS Publications, (1944).
- [67] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, Journal of colloid and interface science 47 (1974) 755-765.
- [68] L.-M. Sun, F. MEUNIER, Adsorption. aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés 2 (2003) J2730. 2731-J2730. 2716.

- [69] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American chemical society* 38 (1916) 2221-2295.
- [70] G. Raj, *Surface Chemistry*, Krishna Prakashan Media (2002).
- [71] J-M.Vanson , Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, Thèse de Doctorat, Paris (2016).
- [72] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57 (1906) 385-470.
- [73] A. Khalfoui, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organique et Inorganique par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane, Thèse de Doctorat, Constantine, (2012).
- [74] D. Yadav, M. Kapur, P. Kumar, M.K. Mondal, Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue, *Process Safety and Environmental Protection* 94 (2015) 402-409.
- [75] M.T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq, Adsorptive removal of reactive black 5 from wastewater using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, *Sustainability* 7 (2015) 15302-15318.
- [76] Y. Liu, H. Xu, S.-F. Yang, J.-H. Tay, A general model for biosorption of  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  by aerobic granules, *Journal of biotechnology* 102 (2003) 233-239.
- [77] C.P. Bergmann, F.M. Machado, *Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications*, Springer (2015).
- [78] Y. Zhang, F. Yu, W. Cheng, J. Wang, J. Ma, Adsorption equilibrium and kinetics of the removal of ammoniacal nitrogen by zeolite X/activated carbon composite synthesized from elutrilithe, *Journal of Chemistry* (2017).
- [79] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry* (2017).
- [80] O. Redlich, D.L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 1024-1024.
- [81] A.R. Khan, I. Al-Waheab, A. Al-Haddad, A generalized equation for adsorption isotherms for multi-component organic pollutants in dilute aqueous solution, *Environmental technology* 17 (1996) 13-23.
- [82] A. Ouakouak, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de Doctorat, Biskra, (2017).
- [83] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens. Handlingar* 24 (1898) 1-39.

- [84] Tatianne Ferreira de Oliveira Penalver, Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse, Thèse de Doctorat, France, (2011).
- [85] N. Gherbi, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels, Thèse de Doctorat, Constantine, (2008).
- [86] Y.-S. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water research* 34 (2000) 735-742.
- [87] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [88] A. Inyinbor, F. Adekola, G. Olatunji, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of Rhodamine B dye onto *Raphia hookerie* fruit epicarp, *Water Resources and Industry* 15 (2016) 14-27.
- [89] F.M. Machado, C.P. Bergmann, T.H. Fernandes, E.C. Lima, B. Royer, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of hazardous materials* 192 (2011) 1122-1131.
- [90] I. McLintock, The Elovich equation in chemisorption kinetics, *Nature* 216 (1967) 1204.
- [91] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31-60.
- [92] F. Çeçen, Aktaş, Ö, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, (2012).
- [93] L. Deng, Z. Shi, Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015) 188-196.
- [94] P. Kumar, S. Sudha, S. Chand, V.C. Srivastava, Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon, *Separation Science and Technology* 45 (2010) 1463-1470.
- [95] A. Rodríguez, J. García, G. Ovejero, M. Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1311-1320.
- [96] B. Karagozoglul, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Journal of hazardous materials* 147 (2007) 297-306.
- [97] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de Doctorat Agadir, (2008).

- [98] M. Wawrzkiwicz, Z. Hubicki, Anion exchange resins as effective sorbents for removal of acid, reactive, and direct dyes from textile wastewaters, *Ion Exchange-Studies and Applications*, InTech(2015).
- [99] G. Zawlotzki, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de Doctorat Marne-la-Vallée, (2004).
- [100] K. Winnacker, *Traité de chimie appliquée*, (1962).
- [101] Y.-T. Lin, C.-H. Weng, F.-Y. Chen, Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, *Separation and Purification Technology* 64 (2008) 26-30.
- [102] INRS, *Dermatoses professionnelles aux colorants*, document pour le médecin de travail N°100, France, 4<sup>ème</sup> trimestre, (2004).
- [103] J.P.S. R. Perrin, *Chimie industrielle*, Tome 2. Edition Masson Paris(1995).
- [104] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere* 15 (1986) 479-491.
- [105] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water Research* 30 (1996) 1137-1142.
- [106] J.P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, *Chemosphere* 54 (2004) 397-404.
- [107] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in *Salmonella* and DNA damage in Chinese hamster ovary cells, *Cancer Research* 39 (1979) 4412-4417.
- [108] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- [109] D.K. Mahmoud, M.A.M. Salleh, W.A.W.A. Karim, A. Idris, Z.Z. Abidin, Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 181 (2012) 449-457.
- [110] Z. Marzougui, *Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption*, Thèse de Doctorat, Lyon, (2016).
- [111] N. Oubagha, *Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique*, Mémoire de magister, Tizi Ouzou, (2011).
- [112] F. Van der Zee, *Anaerobic azo dye reduction*. Thèse de doctorat, Wageningen (2002).

- [113] M.A. Zazouli, A. Azari, S. Dehghan, R. Salmani Malekkolae, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto activated carbons developed from eucalyptus bark and *Crataegus oxyacantha* core, *Water Science and Technology* 74 (2016) 2021-2035.
- [114] S. Karimifard, M.R.A. Moghaddam, Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review, *Science of The Total Environment* 640 (2018) 772-797.
- [115] Y.-S. Choi, J.-H. Cho, Color removal from dye wastewater using vermiculite, *Environmental technology* 17 (1996) 1169-1180.
- [116] M. Mazet, O. Dusart, M. Roger, D. Dussoubs-Marmier, Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 3 (1990) 129-149.
- [117] A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [118] J.R. Broome, M.F. Callahan, J.R. Heitz, Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant, *Solenopsis richteri*, *Environmental Entomology* 4 (1975) 883-886.
- [119] J. Burg, J. Webb, F. Knapp, A. Cantor, Field and laboratory efficacy studies of erythrosin B for *Musca domestica* (Diptera: Muscidae) and *Drosophila robusta* (Diptera: Drosophilidae) control, *Journal of economic entomology* 82 (1989) 171-174.
- [120] J. Hawkins, M. Healey, M. Johnson-Delivorias, J. Heitz, The effect of erythrosin B on infective larvae of bovine gastrointestinal nematodes, *Veterinary parasitology* 16 (1984) 35-41.
- [121] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Journal of environmental health* 40 (1978) 256-263.
- [122] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [123] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Severe hypertensive reaction to indigo carmine, *Urology* 9 (1977) 180-181.
- [124] J. Hooson, I. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K. Butterworth, Long-term toxicity of indigo carmine in mice, *Food and cosmetics toxicology* 13 (1975) 167-176.
- [125] M.F. Abid, M.A. Zablouk, A.M. Abid-Alameer, Experimental study of dye removal from industrial wastewater by membrane technologies of reverse osmosis and nanofiltration, *Iranian journal of environmental health science & engineering* 9 (2012) 17.
- [126] S.P. Petrova, P.A. Stoychev, Ultrafiltration purification of waters contaminated with bifunctional reactive dyes, *Desalination* 154 (2003) 247-252.

- [127] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277.
- [128] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and pigments* 51 (2001) 25-40.
- [129] L. Wang, Application of activated carbon derived from 'waste'bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management* 102 (2012) 79-87.
- [130] U. Beker, B. Ganbold, H. Dertli, D.D. Gülbayir, Adsorption of phenol by activated carbon: Influence of activation methods and solution pH, *Energy Conversion and Management* 51 (2010) 235-240.
- [131] B. Hameed, J. Salman, A. Ahmad, Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2, 4-D pesticide on activated carbon derived from date stones, *Journal of hazardous materials* 163 (2009) 121-126.
- [132] J. Castañeda-Díaz, T. Pavón-Silva, E. Gutiérrez-Segura, A. Colín-Cruz, Electrocoagulation -Adsorption to remove anionic and cationic dyes from aqueous solution by PV-Energy, *Journal of Chemistry* (2017).
- [133] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat Paris-Est et Tunis, (2008).
- [134] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp, *Enzyme and Microbial Technology* 24 (1999) 433-437.
- [135] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Research* 28 (1994) 1051-1057.
- [136] V.M. Correia, T. Stephenson, S.J. Judd, Characterisation of textile wastewaters-a review, *Environmental technology* 15 (1994) 917-929.
- [137] C. Carliell, S. Barclay, N. Naidoo, C. Buckley, D. Mulholland, E. Senior, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water-Sa-Pretoria* 21 (1995) 61-61.

CHAPITRE II :

---

***Matériels et Méthodes***

---

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes d'analyse utilisées pour la caractérisation du charbon actif en grain, avant et après adsorption ainsi que l'étude du processus d'adsorption des trois colorants sur ce matériau.

## **II.1. Méthodes de caractérisation**

### **II.1.1. Caractérisation texturale**

La connaissance des propriétés structurales et texturales d'un charbon actif dans la pratique est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs. La structure poreuse d'un adsorbant peut être caractérisée expérimentalement à partir d'une isotherme réalisée classiquement par manométrie d'adsorption à l'azote liquide à 77K [1]. Cette démarche permet d'accéder à des informations essentielles telles que :

- ✓ La surface spécifique ;
- ✓ Le volume poreux ;
- ✓ La forme des pores ;
- ✓ La distribution porosimétrique de l'adsorbant ;
- ✓ La taille moyenne des pores.

#### **II.1.1.1. Mesure de la surface spécifique BET**

La mesure de la surface spécifique et le volume poreux est basée sur la théorie de Langmuir et les travaux de Brunauer, Emmet et Teller (BET). Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température [2]. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote [3, 4]. Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche, est égale à l'enthalpie de liquéfaction ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- ✓ Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante [2].

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard.

#### **➤ Principe**

La figure II.1 montre le principe de la cellule de mesure de la surface spécifique d'un matériau poreux. Après avoir dégazé l'échantillon, l'adsorbant est placé dans la cellule (6) (phase 1) et le volume étalonné du doseur d'azote (adsorbat) est rempli (phase 2) sous une pression initiale  $P_i$  connue. La phase 3 consiste à injecter ce volume dans la cellule d'adsorption. Une fois la

pression stabilisée, la connaissance de cette pression  $P_e$  mesurée à l'équilibre permet d'accéder à la quantité sorbée par l'échantillon. La mesure de la différence de pression  $P_i - P_e$  permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon (rapporté aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre. Cette même mesure est effectuée par différentes pression  $P_i$ , ce qui permet de tracer une courbe représentent le volume de gaz adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression [5]. Ces mesures sont réalisées à 77K, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux sur une surface solide est possible. Au cours des différentes mesures, la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée  $P_0$  qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à la température considérée. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de  $P_0$  jusqu'à être nulle. Une isotherme d'adsorption-désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ ) en fonction de la pression relative d'azote ( $P/P_0$ ).

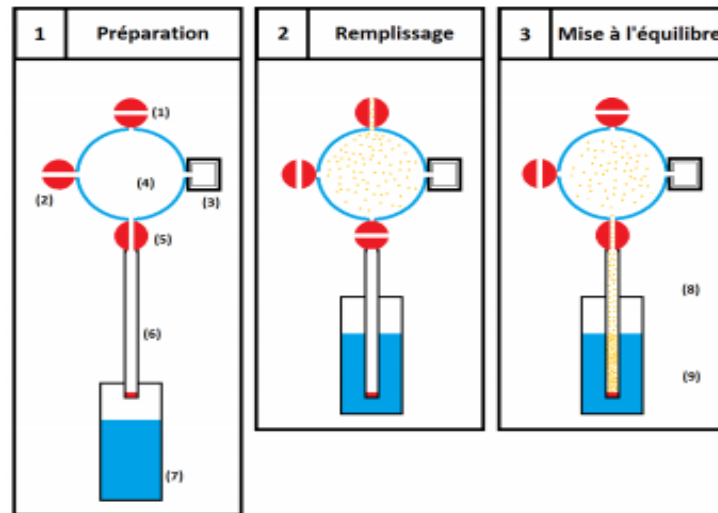


Figure II.1. Manométrie d'adsorption, schéma de principe [6].

- (1) Vanne d'arrivée d'azote
- (2) Vanne reliée à la pompe à vide
- (3) Capteurs et acquisition (température et pression)
- (4) Chambre de volume connu V (doseur)
- (5) Vanne d'accès à l'échantillon
- (6) Canne plongeante

(7) Vase Dewar contenant de l'azote liquide

(8) Volume d'azote chaud

(9) Volume d'azote froid

**a) Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller**

La capacité d'un adsorbant est souvent associée à sa surface spécifique. Pour la déterminer à partir de l'isotherme au diazote précédente, la théorie BET est couramment utilisée bien que la validité de ses hypothèses reste discutable [7]. Cette méthode est fondée sur les hypothèses suivantes :

- ✓ l'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène ;
- ✓ la molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- ✓ les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- ✓ à partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et égale à la chaleur de liquéfaction. Ceci revient à dire que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; il y a réversibilité du phénomène à tout instant ce qui indique un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Seules les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux pourront être déterminées par ce modèle. Dans le cas des solides microporeux, le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes. Cependant, faute d'un modèle universellement admis, il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide microporeux à l'aide de l'équation BET. On utilise en pratique l'expression linéaire dans le domaine de formation de la monocouche ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ )[8] :

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (II.1)$$

Ou :

P : Pression d'équilibre d'adsorption (Pa) ;

P<sub>0</sub> : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure (Pa) ;

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P (cm<sup>3</sup>/g) ;

V<sub>m</sub> : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat (cm<sup>3</sup>/g) ;

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de P / [V (P<sub>0</sub>-P)] en fonction de P/P<sub>0</sub> permet d'accéder à V<sub>m</sub> = 1/(α+β) Avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite. La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

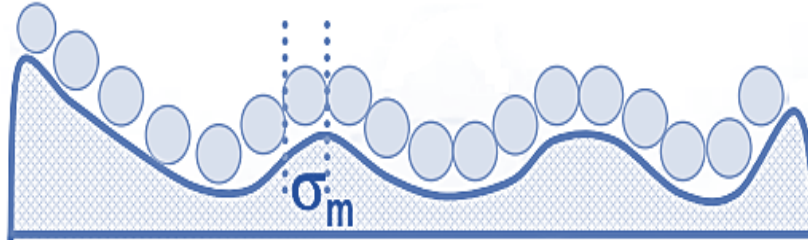
$$S_{\text{BET}} = \frac{N \cdot \sigma_m \cdot V_m}{V_M} \quad (\text{II.2})$$

Ou :

$\sigma_m$  : aire occupée par une molécule d'adsorbant (16,2 Å<sup>2</sup> pour N<sub>2</sub>) [7] l'impression (figure II.2) ;

N: nombre d'Avogadro (6.023 10<sup>23</sup>) ;

V<sub>M</sub> : Le volume molaire de N<sub>2</sub> à TPN (22414cm<sup>3</sup>/mole).



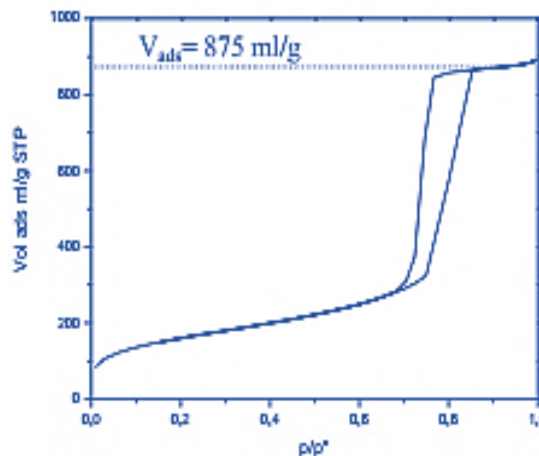
**Figure II.2.** Principe de la mesure de l'air spécifique d'un adsorbant [9].

Dans le cas de l'azote, l'équation II.2 devient :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2/\text{g}) = 4,35 \cdot V_m \quad (\text{II.3})$$

### b) Détermination du volume poreux total

Le volume poreux (V<sub>p</sub>) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V<sub>ads</sub> obtenu à la fin du remplissage des pores (la saturation P/ P<sub>0</sub> = 0,99). Le volume poreux total correspond à l'intersection de la tangente de la partie supérieure de la courbe avec l'axe des quantités adsorbées (figure II.3). Il est estimé en multipliant la valeur du volume obtenue en conditions STP par le coefficient de conversion qui est égale à 0.001547 [10].



**Figure II.3.** Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme [5].

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standards de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume

hydraulique (ml/g). Le volume poreux total pour  $P/P_0$  donné ; il est calculé à partir du volume gazeux adsorbé ( $V_{ads}$ ) par l'équation suivante [11] :

$$V_p = \frac{V_{ads}M}{V_M\rho} \quad (II.4)$$

Ou :

$V_p$  : Volume poreux total pour  $P/P_0$  donné ( $cm^3/g$ ) ;

$V_{ads}$  : Volume du gaz adsorbé pour  $P/P_0$  donné ( $cm^3/g$ ) ;

$M$  : Masse molaire de l'azote (28,0134g/mol) ;

$V_M$  : Volume molaires (22414  $cm^3/mol$ ) ;

$\rho$  : Masse volumique de l'azote (0,808  $g/cm^3$ ).

### c) Distribution de rayon des pores

Le calcul a été effectué automatiquement à partir des isothermes, il existe différentes méthodes ; parmi ces méthodes, la méthode de BJH (Barret, Joyner et Halenda) [12] été appliquée dans ce travail, elle est couramment utilisé pour caractériser la structure d'un adsorbant mésoporeux. Elle s'applique sur la branche de désorption de l'isotherme.

#### II.1.1.2. Analyse morphologique par Microscope électronique à balayage

La microscopie électronique est une méthode de caractérisation qui permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images et d'en déduire la rugosité de la surface, à la différence de technique utilisée précédemment qui nécessitent une exploitation des données.

##### ➤ Principe

Le principe de cette méthode est basé sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, cette interaction génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [13]. La sonde électronique fine est produite par un canon (figure II.4) à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la

télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la colonne électronique. L'image de l'échantillon apparaît sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique [14].

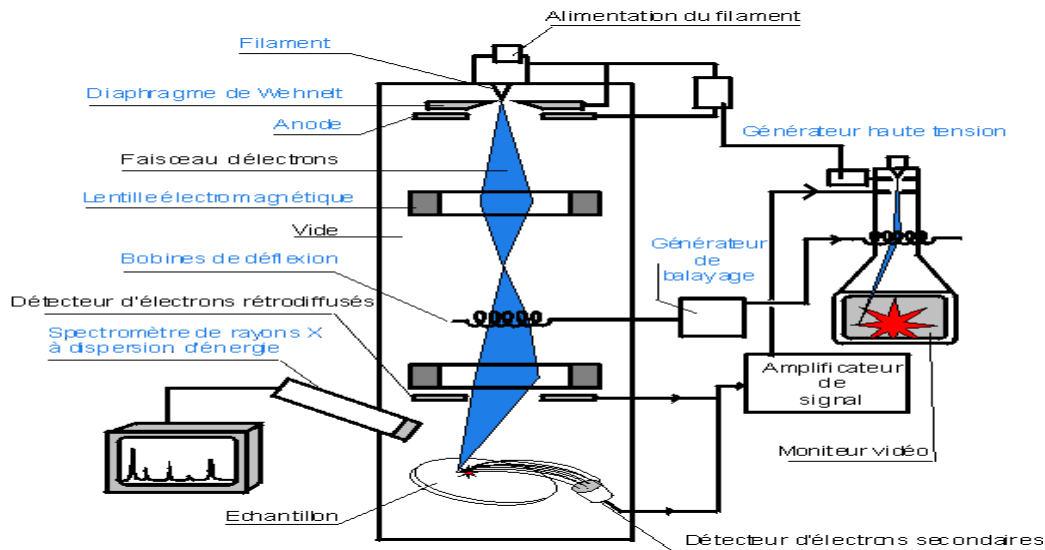


Figure.II.4. Le principe de la microscopie électronique à balayage [5].

### II.1.2. Détermination du pH au point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>)

En général, un adsorbant possède des propriétés d'échanges d'ions à la surface. Il existe une relation entre la capacité d'échange et la charge de surface portée par l'adsorbant. Le point de charge nulle représente le pH pour lequel le nombre de charges négatives est égal au nombre de charges positives de cette même surface (il est appelé aussi le point isoélectrique).

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH<sub>pzc</sub> [15] est de placer de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 100 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH<sub>final</sub> est alors déterminé. La valeur de pH<sub>PZC</sub> peut-être tiré à partir de la courbe pH<sub>final</sub>=f(pH<sub>initial</sub>). Cette valeur correspond au point d'intersection de la courbe avec la droite d'équation pH<sub>final</sub>=pH<sub>initial</sub> [16].

### II.1.3. Analyse des groupes fonctionnels par la méthode de Boehm

La méthode de Boehm [17], qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont

le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique [18].

Des échantillons de matériau (100 mg) ont été mis en contact avec 50 ml de solution basique NaOH, de concentration 0,1 M et de HCl, respectivement [19] pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 4 jours à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante et puis centrifugé. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M. Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques.

#### II.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.

##### ➤ Accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR)

Cette méthode est de plus en plus utilisée en milieu industriel pour des raisons principales (elle permet d'analyser aussi bien des matériaux transparents et opaques).

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique une ou plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent dans le domaine de longueur d'onde choisi, d'indice de réfraction  $n$  élevé tel le germanium ( $n = 4$ ), l'AMTIR ( $n = 2,5$ ), le diamant ( $n = 2,4$ ) ou le KRS-5 ( $n = 2,4$ ) sur lequel il a été déposé. Si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique, la lumière ne pénètre que faiblement dans l'échantillon à une profondeur de quelques dixièmes de micromètre environ qui dépend de la longueur d'onde, des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon et de l'angle d'incidence (Figure II.5). On dit qu'on est en présence d'une onde évanescente. La succession de plusieurs réflexions totales mais atténuées de ce type conduit à un trajet optique effectif comparable à celui qui aurait été obtenu par transmission. On corrige néanmoins le spectre pour tenir compte de la profondeur de pénétration dont on sait qu'elle augmente avec la longueur d'onde [20]. Ce procédé est devenu indispensable par suite de sa polyvalence, pour les échantillons solides, les poudres, les liquides aqueux et même les gaz. Dans certains dispositifs le cristal est plongé au sein du composé à analyser.

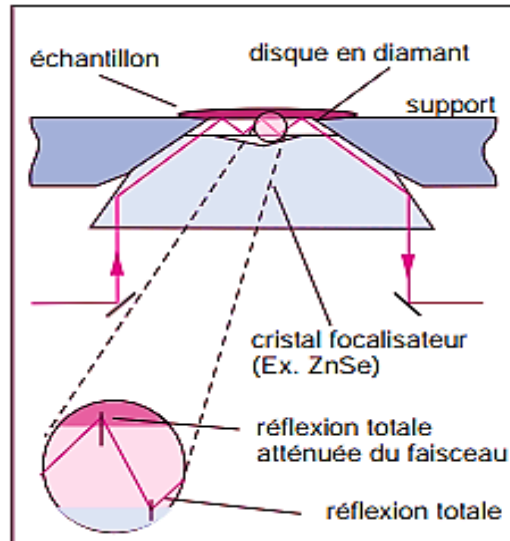


Figure II.5. Dispositif ATR à trois réflexions [18].

Lorsque l'on cherche à analyser une solution ou une poudre, il suffit d'en déposer une petite quantité sur le cristal (une goutte ou quelques  $\mu\text{g}$ ), et de presser l'échantillon avec une presse dans le cas d'une poudre, après un background à l'air ou sur le solvant pour obtenir un spectre.

### II.1.5. Spectrophotométrie d'absorption UV/visible

Sous l'effet des radiations ultra-violet (10 – 400 nm) ou le visible (400 – 800 nm), les électrons périphériques des atomes et des molécules sont portés de leur état le plus stable (état fondamental) vers un état énergétique plus élevé (état excité). Le passage de l'électron entre ces deux états se fait en absorbant de l'énergie électromagnétique [21].

L'analyse spectrophotométrique UV-Visible est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration de l'élément. Le principe d'analyse est basé sur la loi de Beer Lambert.

La spectrophotométrie UV-visible permettra donc :

- ✓ De reconnaître des groupements chimiques particuliers, surtout s'ils comportent des doubles liaisons ;
- ✓ En mesurant, la longueur d'onde d'absorption maximale de la molécule  $\lambda_{\text{max}}$ , et l'intensité de cette absorption.

#### ➤ Principe de la loi de Beer – Lambert

Si un faisceau lumineux monochromatique traverse une solution homogène d'une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de face parallèle sur une longueur  $l$  (trajet

optique), nous observons que la fraction de la lumière absorbée est fonction de la concentration et de l'épaisseur du milieu (figure II.6) [22].

Cette loi permet de définir deux grandeurs :

$$I/I_0 = \exp(-Kc)$$

Transmittance T : exprimée en % :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.5})$$

Absorbance A :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon.l.C \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

I : intensité du faisceau émergent de la solution ;

K : coefficient molaire d'absorption

l : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;

C : concentration de la solution à analyser ;

$\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L /mole.cm).

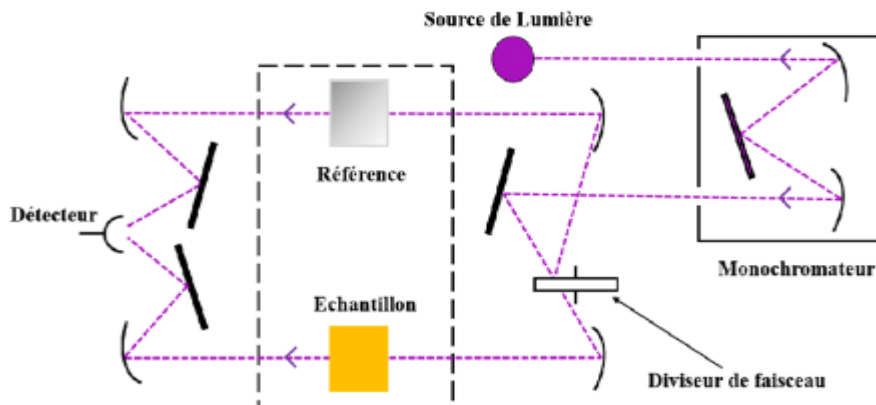


Figure II.6.Principe du spectrophotomètre UV-visible [23].

L'absorbance varie avec la longueur d'onde de la lumière : elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale.

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre (Spectronic 70 et Shimadzu UV-1650 PC) .Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par un balayage automatique entre 400-800 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées lors du dosage des échantillons.

## II.2.Caractéristiques des colorants

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'adsorption de trois colorants (carmin d'indigo, vert brillant et l'érythrosine) sur un charbon actif commercial en grain. Ces colorants sont largement utilisés dans l'industrie des cosmétiques, textile, pharmaceutique, alimentation, papeterie...etc. Ces colorants sont choisis comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

### II.2.1.Carmin d'indigo

Carmin d'indigo (IC) est l'un des colorants anioniques de couleur bleu (numéro E132). Il appartient à la classe chimique des indigoïdes fortement toxique. Sa structure chimique est représentée sur la figure II.7. Le carmin d'indigo est très utilisé, principalement dans les confiseries, les limonades, les glaces, ainsi que dans des produits pharmaceutiques, cosmétiques et textiles. Il peut provoquer des irritations de la peau et des yeux à l'être humain, comme il peut aussi causer des dommages permanents à la cornée et de la conjonctive. La consommation de ce colorant peut également se révéler fatale, car il est cancérigène [24-26].

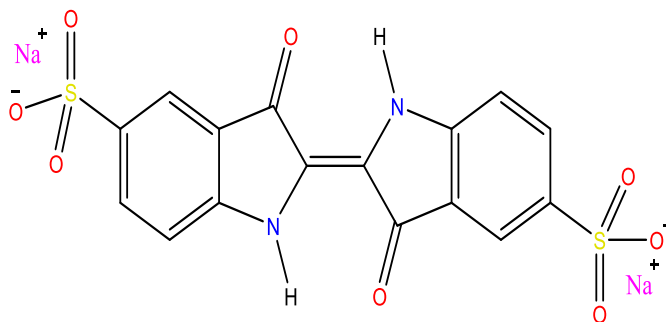
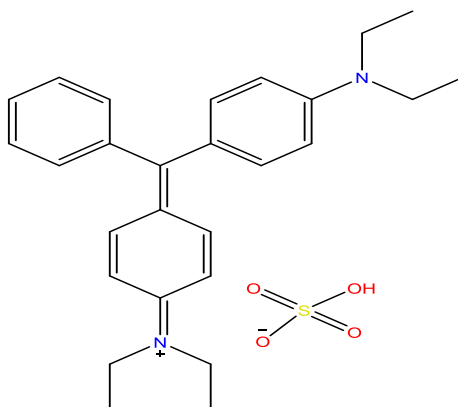


Figure II.7.Structure de carmin d'indigo.

### II.2.2.Vert brillant

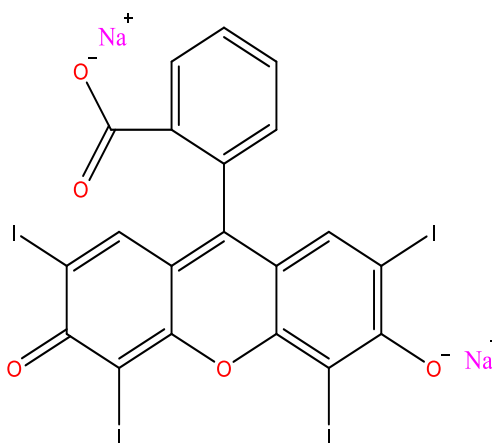
Il est sous forme de poudre, de couleur jaune vert, il fait partie de la famille des triarylméthanés (numéro E142). Sa structure chimique est représentée sur la figure II.8. Le vert brillant est employé dans plusieurs domaines, tels que, l'alimentation, textile pour colorer la soie, la laine, le cuir, et le coton, pharmaceutique et cosmétique. Il est décrit comme un irritant, provoquant des brûlures cutanées et oculaires, des nausées, des vomissements, et il est classé comme très toxique [27-29].



**Figure II.8.**Structure de vert brillant.

### II.2.3.Erythrosine

L'érythrosine (E127) est un colorant xanthénique nuancé du rose au rouge cerise à base d'iode, qui est utilisé pour la teinture des matériaux différents, comme la laine, la soie et le nylon. Sa structure chimique est représentée sur la figure II.9. L'érythrosine est l'un des colorants largement utilisé dans les médicaments et les cosmétiques. Il est également utilisé pour colorer une grande variété des produits alimentaires comme, les cocktails, les cerises en conserve, les fruits, les biscuits, les bonbons, crème glacée, etc. Ce colorant peut causer des difficultés d'apprentissage (syndrome d'hyperactivité) et de la sensibilité à la lumière. Il y a aussi risque d'allergie, notamment asthme, urticaire, prurit à forte doses. Dans certains cas, l'érythrosine peut affecter les niveaux d'hormones thyroïdiennes et conduisant à l'hyperthyroïdie [30-32].



**Figure II.9.**Structure de l'érythrosine.

Quelques propriétés physicochimiques de ces trois colorants sont rassemblées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom Usuel	Carmin d'indigo	Vert brillant	Erythrosine
Formule chimique	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	$C_{27}H_{34}N_2O_4S$	$C_{20}H_6I_4Na_2O_5$
Nom IUPAC	3,3'-dioxo-2,2'-bis-indolyden-5,5'-disulfonic acid disodium salt	sulfate of di-(p-diethylamino)triphenyl carbonyl anhydride	sel disodique de l'acide 2-4-5-7-tétra-iodo-fluorescéine
Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )	466,353	482.62	879,856
I.C	73015	42040	45430

### II.3. Détermination des $\lambda_{max}$

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption des colorants, on a d'abord déterminé  $\lambda_{max}$ , pour laquelle l'absorbance est maximale. Les mesures ont été faites sur une série de solutions filles de 5mg/l préparée par dilution des solutions mères de 100 mg/l pour chaque colorant. Les spectres obtenus dans le domaine visible pour ces trois colorants sont reproduits ci-dessous (Figures II.10, II.11 et II.12). Les valeurs de  $\lambda_{max}$  tirées des spectres précédent sont rassemblées dans le tableau II.2.

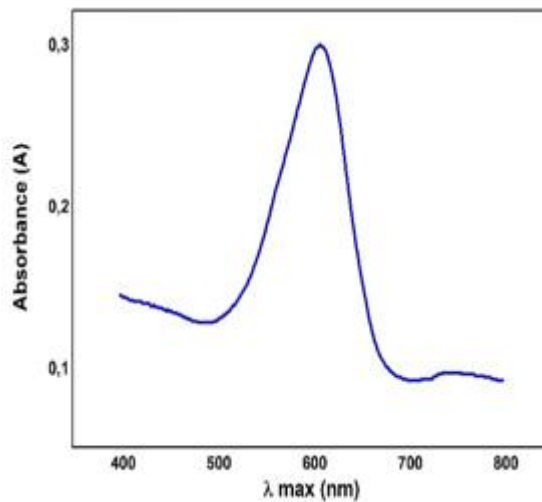


Figure II.10. Spectre visible de carmin d'indigo.

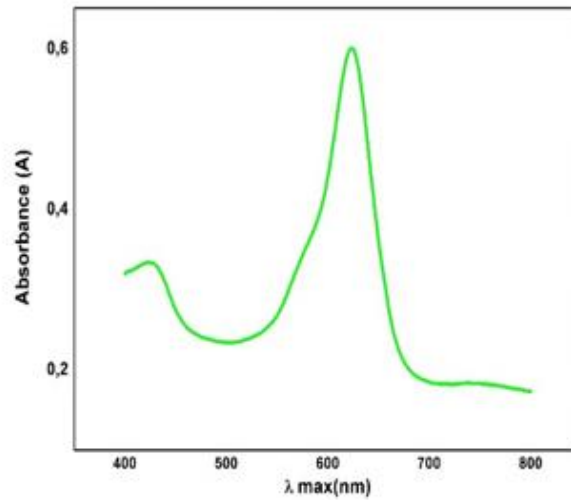


Figure II.11. Spectre visible de vert brillant.

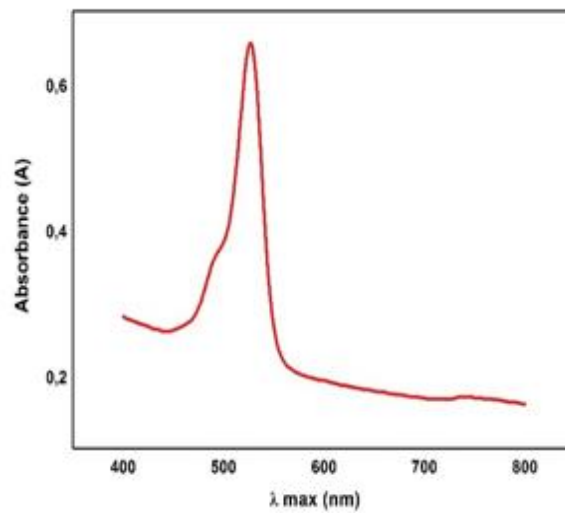


Figure II.12. Spectre visible de l'érythrosine.

Tableau II.2. Les valeurs de  $\lambda_{\max}$  des colorants utilisés.

Colorant	$\lambda_{\max}$ (nm)
Carmin d'indigo	609
Vert brillant	623
Erythrosine	527

### II.3.1. Courbes d'étalonnage

En se basant sur les résultats précédents, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les trois colorants et ceci afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée. L'étalonnage est effectué à partir des solutions de différentes

concentrations, préparées à partir d'une solution mère de concentration 100 mg/L et cela pour chaque colorant. Les tableaux (II.3, II.4 et II.5) donnent les résultats de la gamme d'étalonnage. Les résultats obtenus permettent de tracer les courbes d'étalonnage (figures II.13, II.14 et II.15). Ces courbes permettent ensuite de déterminer la concentration inconnue de la solution de colorant par simple mesure de son absorbance et report sur le graphe  $A=f(C)$ .

**Tableau II.3.** Game d'étalonnage pour le carmin d'indigo.

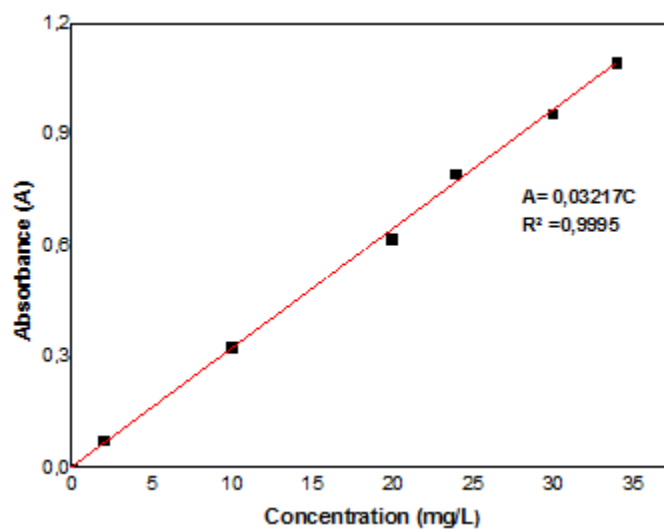
<b>C (mg/L)</b>	0	2	10	20	24	30	34
<b>A</b>	0	0,075	0,327	0,619	0,795	0,958	1,096

**Tableau II.4.** Game d'étalonnage pour le vert brillant.

<b>C (mg/L)</b>	0	2	10	20	24	30	34
<b>A</b>	0	0,130	0,568	1,187	1,397	1,698	2

**Tableau II.5.** Game d'étalonnage pour l'érythrosine.

<b>C (mg/L)</b>	0	2	10	20	24	30	34
<b>A</b>	0	0,161	0,657	1,301	1,698	2	2,301



**Figure II.13.** Courbe d'étalonnage de carmin d'indigo.

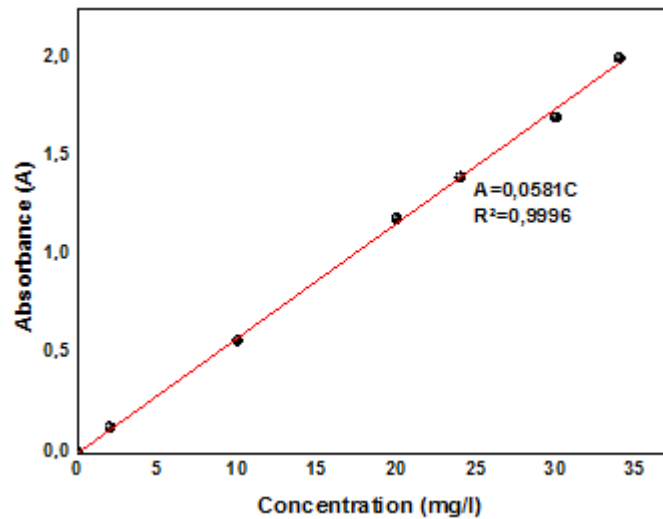


Figure II.14. Courbe d'étalonnage de vert brillant.

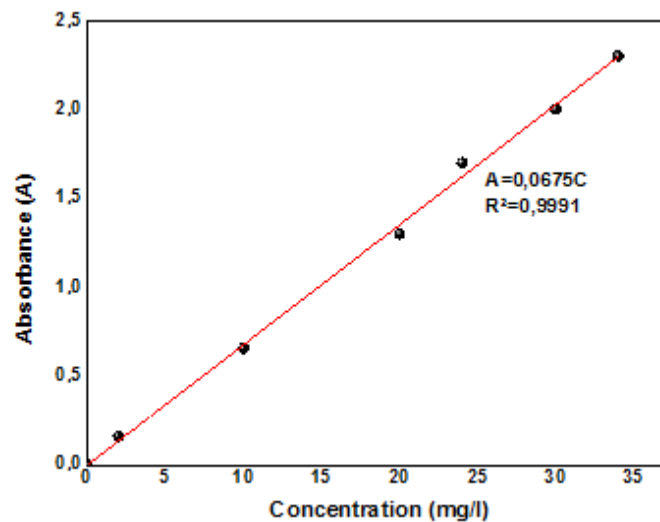


Figure II.15. Courbe d'étalonnage de l'érythrosine.

#### II.4. Etude de l'adsorption des colorants sur le charbon actif

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue. Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution de colorant à l'équilibre. Ensuite, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : les concentrations initiales des colorants, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH initial de la solution et la température du milieu. Ensuite, nous avons effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos couples (colorants-charbon actif).

### II.4.1. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les échantillons sont prélevés à des intervalles de temps bien définis.

Pour étudier les cinétiques d'adsorption des colorants à une température  $T$ , un volume de 25 ml de solution contenant le colorant de concentration connue est mis en contact, au temps  $t = 0$ , avec une quantité de 1 gramme d'adsorbant. Un agitateur magnétique permet d'assurer un bon contact des mélanges et une grande homogénéisation de la solution (figure II.16). Pour déterminer la concentration instantanée du colorant en fonction du temps, l'échantillon est centrifugé à l'aide d'une centrifugeuse pendant 5-10 minutes à 3000 tr/min puis le surnageant est immédiatement dosé par un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) déjà déterminée.

Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous permet de déduire sa concentration à partir de la courbe d'étalonnage qui vérifie la loi de Beer-Lambert, et ainsi déterminer la quantité de colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante [33, 34] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{II.7})$$

Où :

$q_t$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant (mg/g) ;

$C_0$  et  $C_t$  : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du colorant (mg/L) ;

$V$  : le volume de la solution (L) ;

$m$  : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

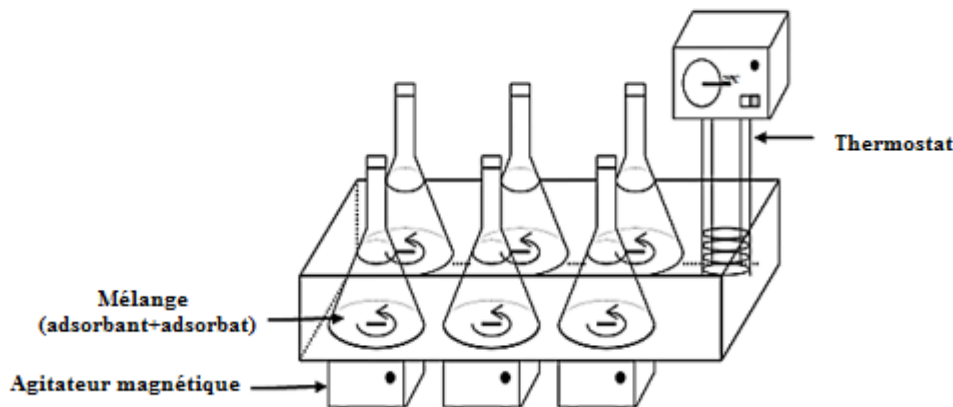


Figure II.16. Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'adsorption.

#### **II.4.2. Isothermes d'adsorption**

Pour étudier les isothermes d'adsorption des colorants par les différents adsorbants, la durée de mise en contact a été fixée à 150 minutes, temps au-delà duquel aucune variation significative de la concentration du colorant n'est observée. Des volumes de 25ml de concentrations différentes de colorant allant de (75 à 145 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 1 g de l'adsorbant. Les conditions expérimentales sont analogues à celles des cinétiques d'adsorption.

La quantité du colorant adsorbée à l'équilibre par l'adsorbant est déterminée comme suit [35] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (\text{II.8})$$

Où :

$q_e$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

$C_e$  : la concentration du colorant à l'équilibre (mg/L).

---

## ***Références bibliographiques***

---

## *Références bibliographiques*

- [1] F. Rouquerol, K. Sing, *Absorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, (1999).
- [2] C. Bich, *Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin: Evolution de la structure cristallographique et activité Pouzzolonique*, Thèse de Doctorat ,Lyon, (2005).
- [3] E. Bojemüller, G. Lagaly, *Porosity and nitrogen adsorption properties of calcined bentonite and montmorillonite*, *Applied Mineralogy* (2000) 731-734.
- [4] J.-F. Lee, C.-K. Lee, L.-C. Juang, *Size effects of exchange cation on the pore structure and surface fractality of montmorillonite*, *Journal of colloid and interface science* 217 (1999) 172-176.
- [5] H. Bouhali, *Nouvelles méthodes de synthèse de matériaux poreux siliciques: influence des conditions de synthèse*, Thèse de Doctorat, Oran, (2016).
- [6] R. Chauveau, *Modélisation multiparamètre du phénomène d'adsorption: détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz*, Thèse de Doctorat ,Lorraine, (2014).
- [7] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *Journal of the American chemical society* 60 (1938) 309-319.
- [8] C.E. Chitour, *Physico-chimie des surfaces: Les interfaces gaz-solide et liquide-solide*, (1992).
- [9] B. Bouhadjar, *Synthèse de matériau mésoporeux et composites alumino et gallosilicates application à l'adsorption et à la catalyse*,Thèse de Doctorat,Oran,(2014).
- [10] J. Charpin, B. Rasneur, *Mesure des surfaces spécifiques*, *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation* 2 (1982).
- [11] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Surface area and pore texture of catalysts*, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
- [12] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, *Journal of the American Chemical society* 73 (1951) 373-380.
- [13] M. Ghayaza, *Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets*, Thèse de doctorat, Orléans, (2012).
- [14] E. Errais, *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, Thèse de Doctorat ,Strasbourg, (2011).
- [15] R. Jean, *L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, Dunod Paris, (2005).

- [16] B. Belhamdi, Z. Merzougui, M. Trari, A. Addoun, A kinetic, equilibrium and thermodynamic study of l-phenylalanine adsorption using activated carbon based on agricultural waste (date stones), *Journal of applied research and technology* 14 (2016) 354-366.
- [17] H.P. Boehm, Chemical identification of surface groups, *Advances in catalysis*, Elsevier (1966), 179-274.
- [18] B. Li, Characterization of Pore Structure and Surface Chemistry of Activated Carbons—A Review, *Fourier Transform-Materials Analysis*, InTech (2012).
- [19] M. Farahani, S.R.S. Abdullah, S. Hosseini, S. Shojaeipour, M. Kashisaz, Adsorption-based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse, *Procedia Environmental Sciences* 10 (2011) 203-208.
- [20] F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Dunod 6<sup>ème</sup> Edition (2004).
- [21] F. Rouessac, A. Rouessac, G. Ourisson, *Analyse chimique(méthodes et techniques instrumentales modernes)*, Masson 3<sup>ème</sup> édition (1998).
- [22] B. Benguella, Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat ,Tlemcen, (2009).
- [23] A. Yangui, Etude des propriétés optiques et structurales des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de Plomb : émission de lumière blanche, thèse de doctorat Sfax, (2016).
- [24] N. Peica, W. Kiefer, Characterization of indigo carmine with surface-enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids and island films, and theoretical calculations, *Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering* 39 (2008) 47-60.
- [25] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y.A. Ichou, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO<sub>2</sub>-coated non-woven fibres, *Journal of Hazardous Materials* 152 (2008) 1054-1059.
- [26] I. Othman, R. Mohamed, F. Ibrahim, Study of photocatalytic oxidation of indigo carmine dye on Mn-supported TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 80-85.
- [27] R. Kumar, M.O. Ansari, M. Barakat, Adsorption of brilliant green by surfactant doped polyaniline/MWCNTs composite: evaluation of the kinetic, thermodynamic, and isotherm, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014) 7167-7175.

- [28] M.A. Salem, R.G. Elsharkawy, M.F. Hablas, Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *European Polymer Journal* 75 (2016) 577-590.
- [29] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of hazardous materials* 161 (2009) 387-395.
- [30] Y.S. Al-Degs, R. Abu-El-Halawa, S.S. Abu-Alrub, Analyzing adsorption data of erythrosine dye using principal component analysis, *Chemical engineering journal* 191 (2012) 185-194.
- [31] R. Karimi, F. Yousefi, M. Ghaedi, K. Dashtian, M. Montazerzohori, Efficient adsorption of erythrosine and sunset yellow onto modified palladium nanoparticles with a 2-diamine compound: Application of multivariate technique, *Journal of industrial and engineering chemistry* 48 (2017) 43-55.
- [32] M. Roosta, M. Ghaedi, A. Daneshfar, S. Darafarin, R. Sahraei, M. Purkait, Simultaneous ultrasound-assisted removal of sunset yellow and erythrosine by ZnS: Ni nanoparticles loaded on activated carbon: Optimization by central composite design, *Ultrasonics sonochemistry* 21 (2014) 1441-1450.
- [33] C. Manera, A.P. Tonello, D. Perondi, M. Godinho, Adsorption of leather dyes on activated carbon from leather shaving wastes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies, *Environmental technology* (2018) 1-13.
- [34] S. Banerjee, M.C. Chattopadhyaya, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1629-S1638.
- [35] R.K. Gautam, V. Rawat, S. Banerjee, M.A. Sanroman, S. Soni, S.K. Singh, M.C. Chattopadhyaya, Synthesis of bimetallic Fe–Zn nanoparticles and its application towards adsorptive removal of carcinogenic dye malachite green and Congo red in water, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 227-236.

**CHAPITRE III :**

---

***Résultats et Discussion***

---

Cette partie de notre travail, est consacrée à l'étude de l'adsorption des colorants organiques sur un charbon actif commercial, ainsi que l'influence de certains paramètres tels que : la concentration initiale en colorant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la température sur la capacité d'adsorption du charbon actif utilisé dans cette étude.

L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux des isothermes, cinétiques de sorption et l'étude thermodynamique sur l'équilibre d'adsorption, permet de préciser la validité et surtout les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de sorption en termes de vitesse, nature de liaison et de capacité de sorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes de sorption des différents colorants par le matériau utilisé.

Le charbon actif commercial utilisé pour la réalisation de cette étude est caractérisé par les différentes techniques : Analyse de surface et de porosité (BET), microscopie électronique à balayage (MEB), le pH au point de charge nulle (pHpzc) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR.

### **III.1. Analyse du charbon actif par la technique d'analyse de surface et de porosité**

La détermination de la texture des charbons actifs est basée sur les courbes d'adsorption et de désorption obtenues avec l'azote à 77K. Rappelons que la structure d'un solide peut-être définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores ainsi que la distribution de taille de pores. La détermination de ces paramètres est particulièrement importante pour expliquer la capacité d'adsorption d'un adsorbant puisque l'efficacité du processus d'adsorption dépend de la surface spécifique de l'adsorbant. La forme et les dimensions des pores influencent quant à elles sur l'accessibilité à la surface interne des matériaux adsorbants.

#### **III.1.1. Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77K**

Le charbon actif utilisé dans cette étude est sous forme de grain d'origine végétale, fourni par Prolabo. La capacité d'absorption a été déterminée grâce à l'isotherme obtenue par manométrie d'absorption d'azote à 77K. L'appareil utilisé est l'ASAP 2020 équipé d'une turbopompe, mesurant la pression du gaz pour accéder à la fois à la pression à l'équilibre et à la quantité adsorbée par l'échantillon. Une masse déterminée d'environ 100 mg est dégazée sous vide durant une nuit à 150°C. Par la suite, l'échantillon est mis dans un Dewar rempli d'azote liquide, lequel est placé dans l'appareil de mesure (piloté par un micro-ordinateur).

La courbe d'adsorption/désorption obtenue présente une hystérèse pour laquelle la branche de désorption rejoint la branche d'adsorption pour une pression relative égale à 0,42 (figure III.1). Cette hystérèse est significative de la présence de mésopores constitutifs d'une structure stable (isotherme type IV)[1, 2].

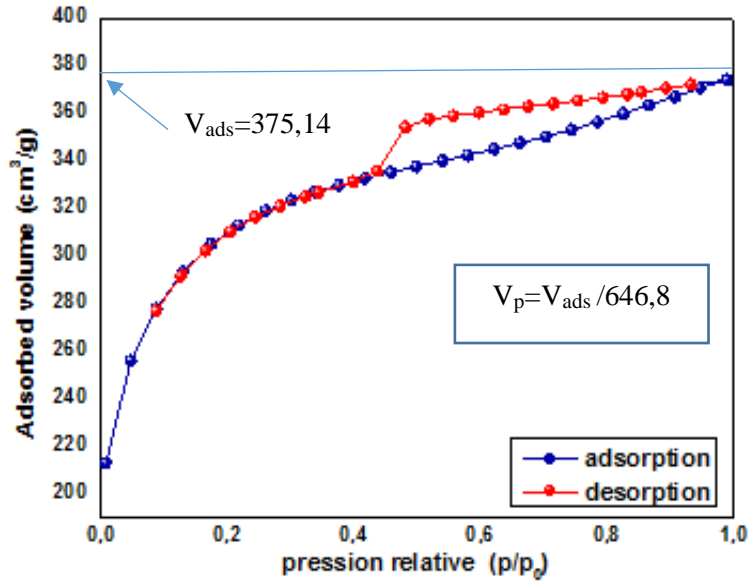


Figure III.1. Isotherme adsorption-désorption de l'azote sur le charbon actif.

### III.1.2. La surface spécifique

Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique du charbon actif. On utilise l'expression linéaire de formation de la monocouche dont le domaine de validité est :  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ . La surface BET a été déterminée par le tracé de la courbe  $1/[Q(P_0/P-1)]$  en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ). La valeur trouvée est égale à  $\sim 988 \text{ m}^2/\text{g}$  (figure III.2)

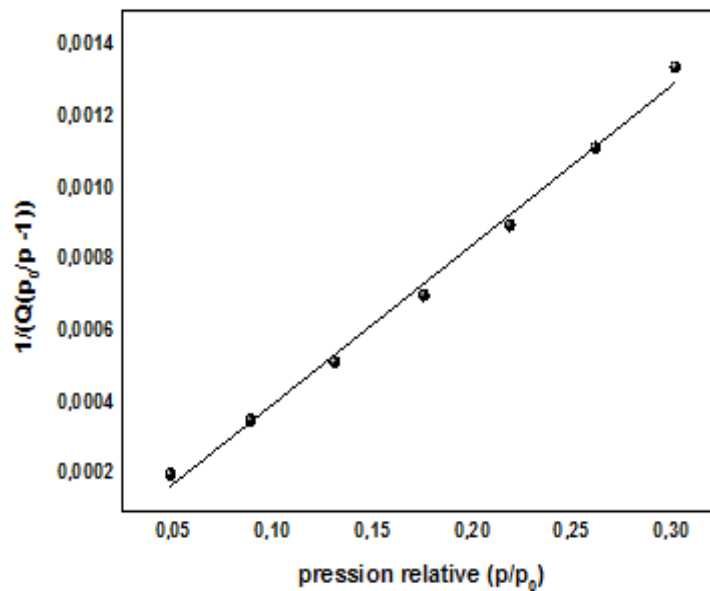


Figure III.2. BET sous sa forme linéaire.

### III.1.3. Volume poreux total

On considère la quantité adsorbée entre la pression relative  $P/P_0$ , où se termine la courbe d'adsorption et la valeur de  $P/P_0 = 0,99$ . En utilisant la règle de Gurvitch qui suppose que le solide est très poreux, de telle façon que la quantité adsorbée sur la surface externe est négligeable, seule la quantité adsorbée dans les pores est considérée. Le volume poreux total déterminé à  $P/P_0 = 0,99$  est égal à  $0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$  (figure III.1).

### III.1.4. Calcul de la distribution de taille des mésopores

L'un des objectifs importants de l'analyse de porosité est la détermination de la distribution de la taille des pores du charbon utilisé. Dans notre cas, le calcul a été effectué automatiquement à partir de l'isotherme, par la méthode BJH. On utilise la courbe de désorption (pores en lamelles). Le caractère mésoporeux est mis en évidence par la présence unimodale (un seul type de pore) de taille de pore égale à  $3,6 \text{ nm}$  (diamètre des pores supérieur à  $2 \text{ nm}$ ), Figure III.3), nous sommes bien dans le domaine des mésopores [3-5].

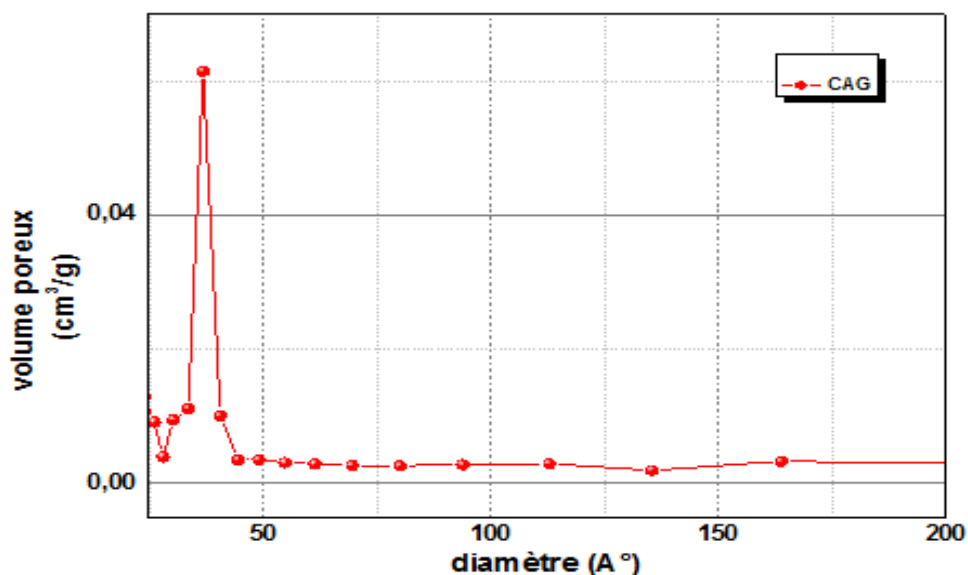
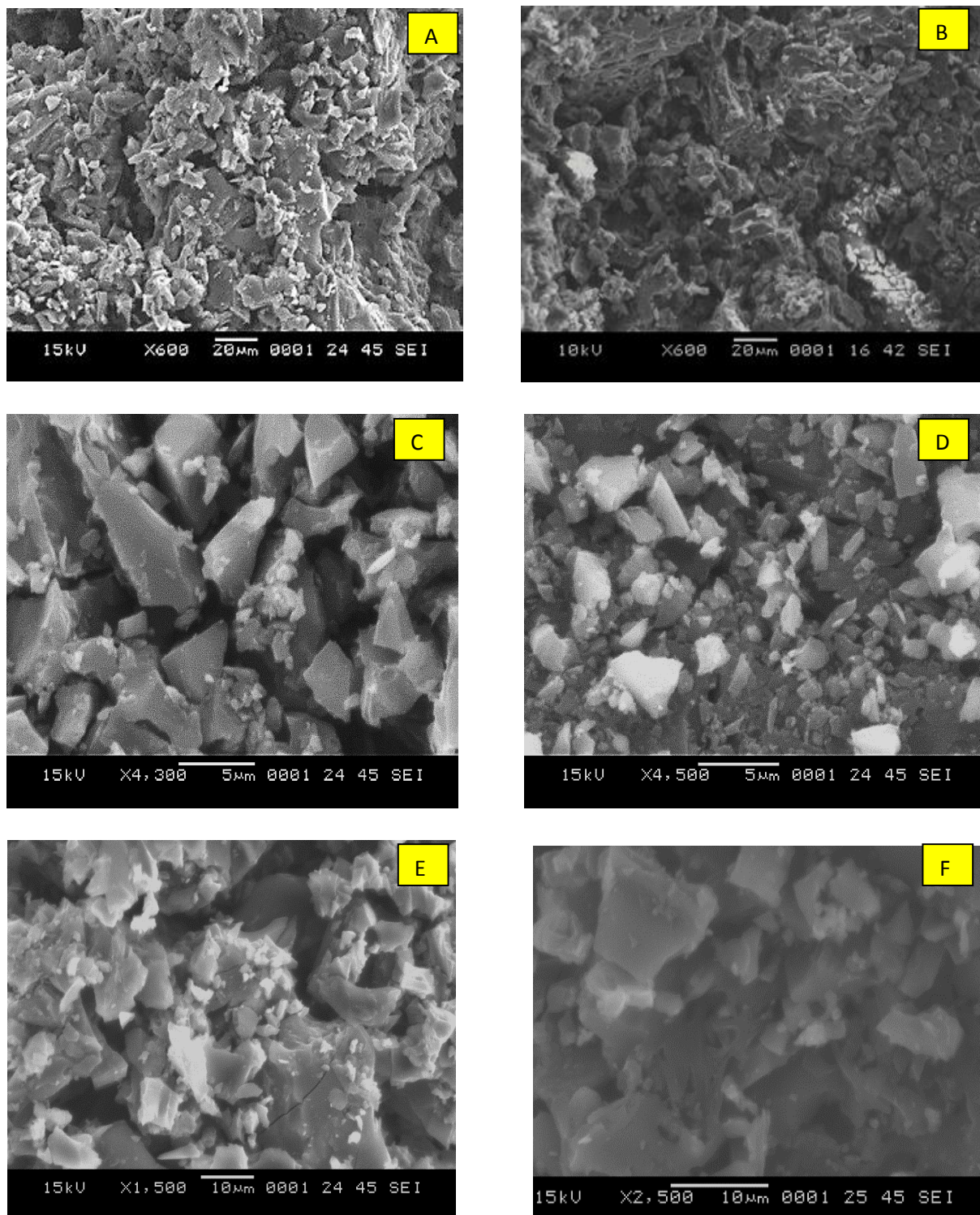


Figure III.3. Distribution poreuse du charbon actif.

### III.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de la surface extérieure du charbon actif en grain avant et après adsorption des colorants est obtenue à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Joel-JSM-6360LV à effet de champ (Fe-SEM, Field emission scanning electron microscope). Sa résolution élevée et sa grande profondeur de champ permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés. Afin de visualiser la structure poreuse de charbon actif, nous avons procédé à des différents agrandissements avec une tension accélératrice entre 10 et 15 KV. Les images MEB avant et après adsorption sont présentées sur la figure III.4. La

comparaison de ces images montre une certaine différence dans la structure texturale du charbon actif. Ceci laisse supposer une accumulation ou bien un recouvrement total par les molécules des colorants sur la surface externe du matériau.



**Figure III.4.** MEB micrographie avec différents agrandissement du CAG avant adsorption (A,C,E) et après adsorption de colorant vert brillant (B) , carmin d'indigo (D) et l'érythrosine (F).

### III.3. Le pH de point de charge nulle (pHpzc) et l'analyse des fonctions de surface

La nature de charbon actif peut être acide, neutre ou basique selon le pH<sub>pzc</sub>. Le pH<sub>pzc</sub> dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique). Le pH<sub>pzc</sub> est un bon indicateur des propriétés chimiques et électroniques des groupes fonctionnels [6, 7]. Le pH<sub>pzc</sub> est obtenu à partir de la courbe du pH final en fonction du pH initial ajusté. Le pH<sub>pzc</sub> correspond au point d'intersection de la courbe avec la droite d'équation  $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$  (figure III.5). Cette figure montre que le pH<sub>pzc</sub> du charbon actif utilisé dans cette étude est égal à 8,88. Le charbon actif présente alors une surface basique qui libère des ions OH<sup>-</sup>. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les valeurs de pH sont supérieures au pH<sub>pzc</sub>.

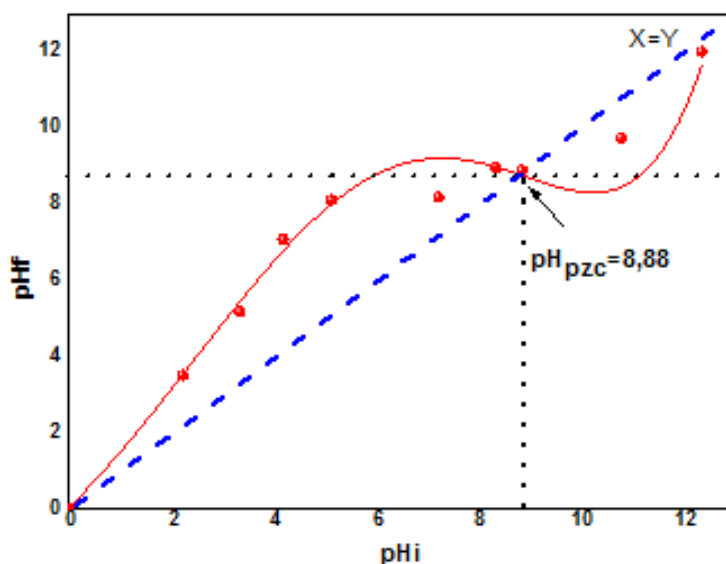


Figure III.5. Le point isoélectrique du charbon actif.

Les dosages de Boehm ont révélé que le charbon actif utilisé dans cette étude possède une quantité de groupements fonctionnels basiques ( $2,75 \text{ meq.g}^{-1}$ ) plus importante que celle des groupements acides ( $1,25 \text{ meq.g}^{-1}$ ). Cela est confirmé par son caractère basique traduit par la valeur de son pH ( $pH_{pzc} = 8,88$ ) [8, 9].

### III.4. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR)

Les fonctions chimiques de surface sont introduites lors de l'étape d'activation. Ces fonctions dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Le spectre infrarouge du charbon actif est obtenu par réflexion totale atténuée (figure III.6) entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  -  $650 \text{ cm}^{-1}$  sur un appareil de type Bruker Tensor 27. On relève sur le spectre :

- ✓ Deux bandes dans la région spectrale 1217-1368  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à l'élongation de la liaison C-O dans les groupes acides, alcools, phénols, éthers et esters [10, 11] ;
- ✓ Les bandes situées dans l'intervalle 1451-1553  $\text{cm}^{-1}$  assignées aux vibrations des liaisons C=C dans les cycles aromatiques [12] ;
- ✓ Une bande intense centrée vers 1736  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupements C=O des acides carboxyliques, groupes acétate ( $\text{COO}^-$ ), cétones, aldéhydes ou lactones [10] ;
- ✓ Une bande étroite et faible située vers 2969  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux groupements aliphatiques  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2-$  [12] .

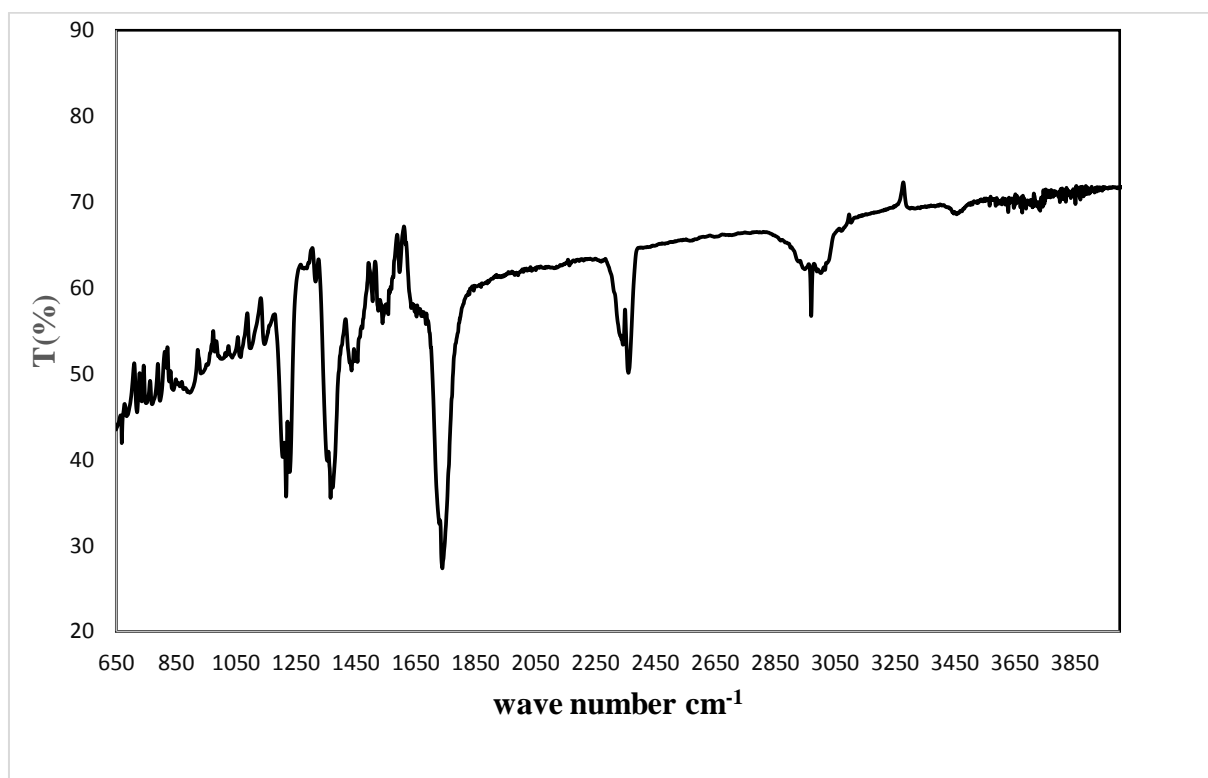
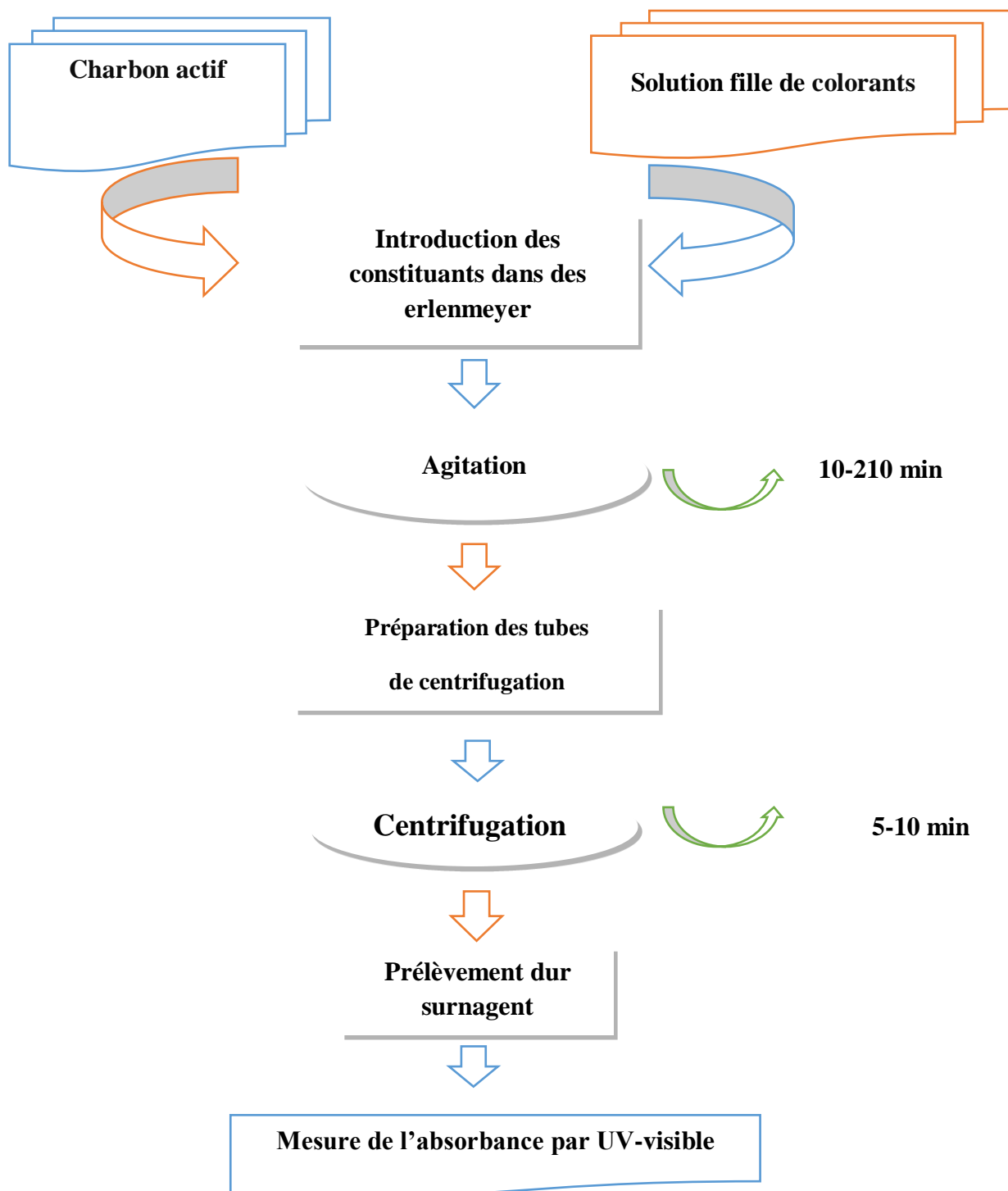


Figure III.6. Spectre FTIR-ATR du charbon actif.

### III.5. Cinétique d'adsorption des colorants sur le charbon actif

La figure III.7 représente l'organigramme du schéma suivi au cours de l'étude en mode batch de la cinétique d'adsorption des colorants sur le charbon actif. Ce mode d'analyse consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse d'adsorbant et un volume déterminé en solution de colorant de concentration connue. Le surnageant liquide récupéré après une centrifugation pendant 5 à 10 minutes est dosé par la spectrophotométrie UV-visible.



**Figure III. 7.** Organigramme de préparation de la cinétique d'adsorption des colorants sur le charbon actif.

### III.6. Les conditions expérimentales optimales pour l'adsorption des trois colorants

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons fait varier successivement : la concentration initiale des

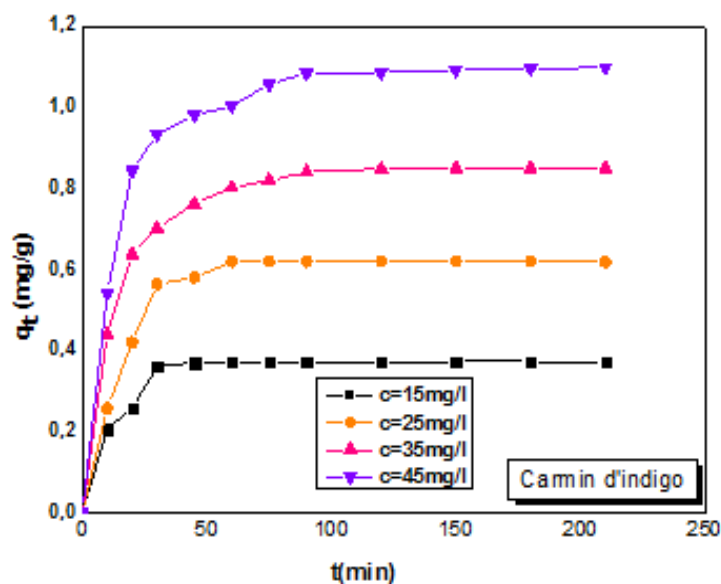
colorants, le temps de contact, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH initial de la solution et la température.

### III.6.1.L'effet de la concentration initiale du colorant et le temps de contact

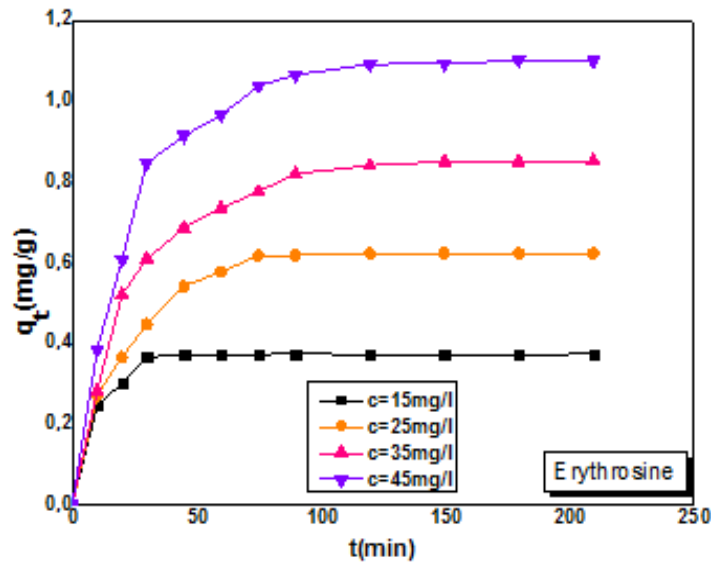
Le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat est une étape très importante, car elle permet de déterminer la quantité de colorant adsorbée à différents intervalles de temps ainsi que le temps qu'il faut pour atteindre l'équilibre. L'effet de la concentration initiale de colorant a été aussi étudié, puisqu'elle a une influence importante sur la capacité de rétention du support solide. Les expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- concentration en soluté : 15 - 25 - 35 - 45 mg/L ;
- masse du charbon actif est maintenue à 1 g ;
- agitation à 200 tr/min et la température à 20°C.

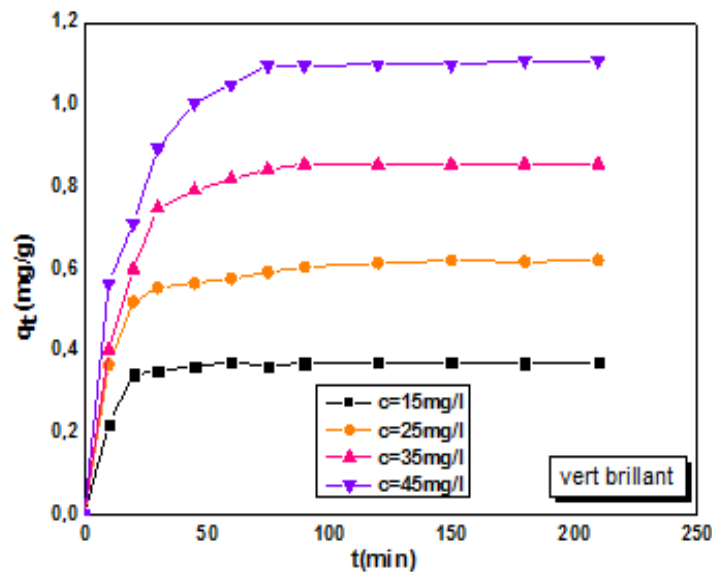
Les résultats obtenus sont résumés sur les figures III.8, III.9 et III.10.



**Figure III.8.** L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $m=1\text{g}$ ,  $v=200\text{tr/min}$ ).



**Figure III. 9.**L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $m=1\text{g}$ ,  $v=200\text{tr/min}$ ).



**Figure III.10.**L'effet du temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $m=1\text{g}$ ,  $v=200\text{tr/min}$ ).

Nous remarquons d'après l'allure de ces trois courbes, qu'il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption pendant les premières minutes de contact colorant-charbon actif suivie d'une augmentation légère jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Cela peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Nous constatons aussi que, le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre varie entre 50 et 90 min avec la variation de la concentration pour les trois colorants. Ces temps sont courts par rapports à certains temps d'équilibres rapportés dans la littérature qui dépassent 120 min [13-

15]. On constate aussi que l'élévation de la concentration initiale provoque l'augmentation de la capacité d'adsorption et ceci est dû à l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire des colorants en solution dans la surface de l'adsorbant [16].

### III.6.2.L'effet de la masse d'adsorbant

Pour mettre en évidence l'influence de variation de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption, les expériences ont été réalisées avec différentes masses d'adsorbant. Les résultats obtenus sont illustrés aux figures III.11, III.12 et III.13.

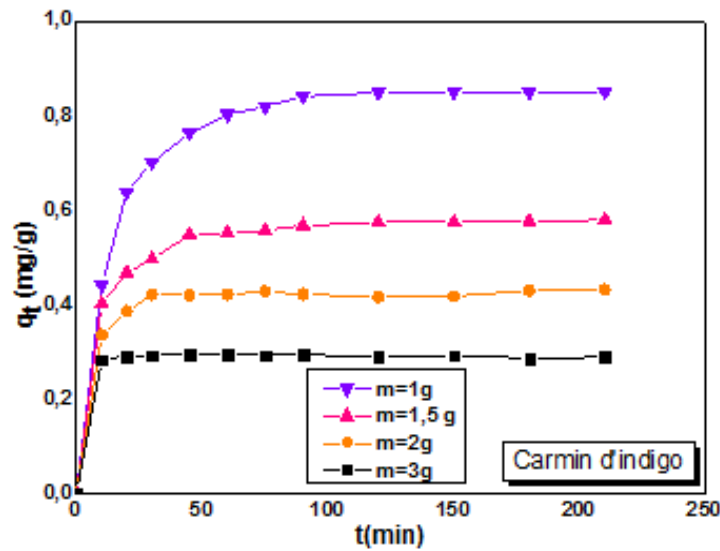


Figure III.11. L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo. (T=20°C, V=25ml, C=35mg/l, v=200tr/min).

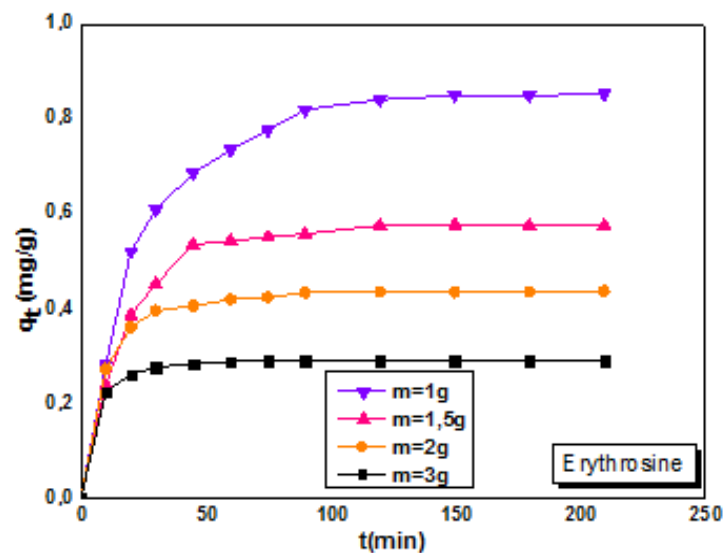
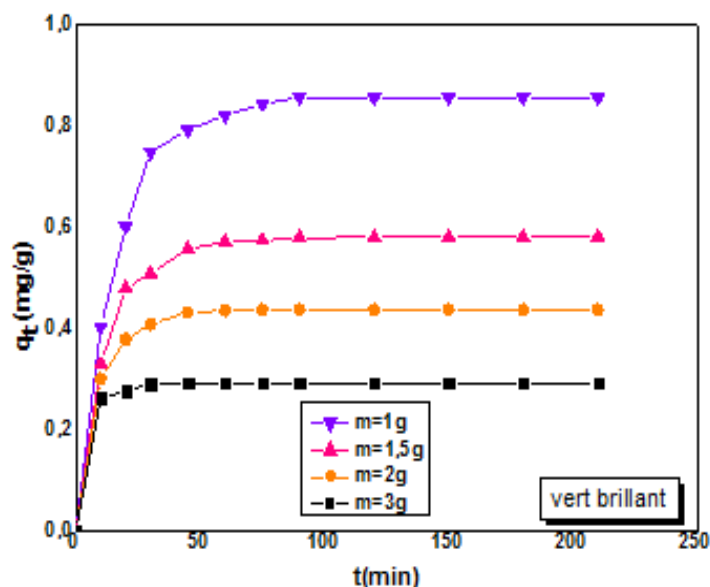


Figure III.12. L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant érythrosine. (T=20°C, V=25ml, C=35mg/l, v=200tr/min).



**Figure III. 13.** L'effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption de colorant vert brillant. (T=20°C, V=25ml, C=35mg/l, v=200tr/min).

Les figures III.11, III.12 et III.13 montre un effet remarquable de la masse de l'adsorbant, d'une part sur le temps d'équilibre et d'autre part sur la quantité adsorbée pour le trois colorants. Il apparait que, pour la même concentration de 35 mg/L en colorant, l'augmentation de la masse du charbon actif de 1 à 3 g entraine une diminution de la quantité adsorbée en colorant. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la dose d'adsorbant peut provoquer une agglomération de l'adsorbant et, par conséquent, les molécules de colorants ne peuvent pas accéder facilement aux sites d'adsorption. Ce comportement a été clairement confirmé par plusieurs travaux sur l'adsorption des colorants [17-22] .

### III.6.3.L'effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important et essentiel à prendre en compte dans tout processus d'adsorption qui met en jeu un transfert de matière. L'agitation permet d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant et favorisant ainsi la fixation de l'adsorbat. Pour mettre en évidence cette influence, nous avons fait varier la vitesse d'agitation entre 60 trs/min et 275trs/min tout en gardant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures III.14, III.15 et III.16. Ces résultats montrent que, la capacité d'adsorption augmente progressivement avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ceci peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation entraîne une diminution de l'épaisseur du film liquide à l'interface solide-liquide (couche limite qui entoure les particules et qui constitue une résistance au transfert de matière) ce qui facilite le transfert du soluté de la solution vers le sorbant [23-27].

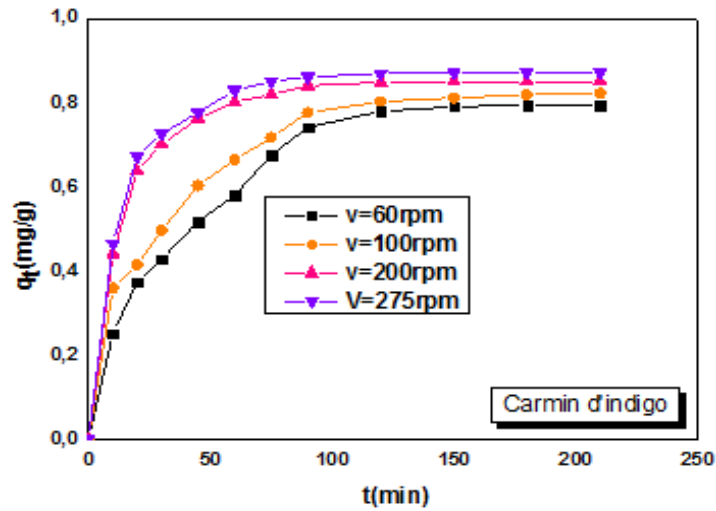


Figure III.14. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, C=35mg/l, V=25ml).

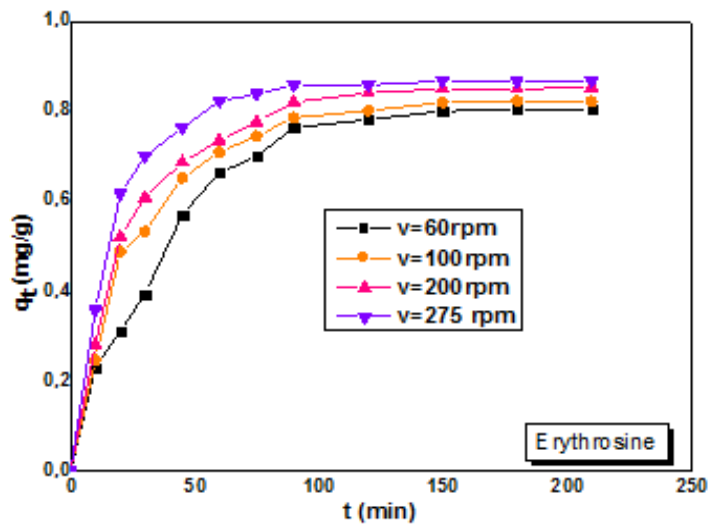


Figure III.15. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, C=35mg/l, V=25ml).

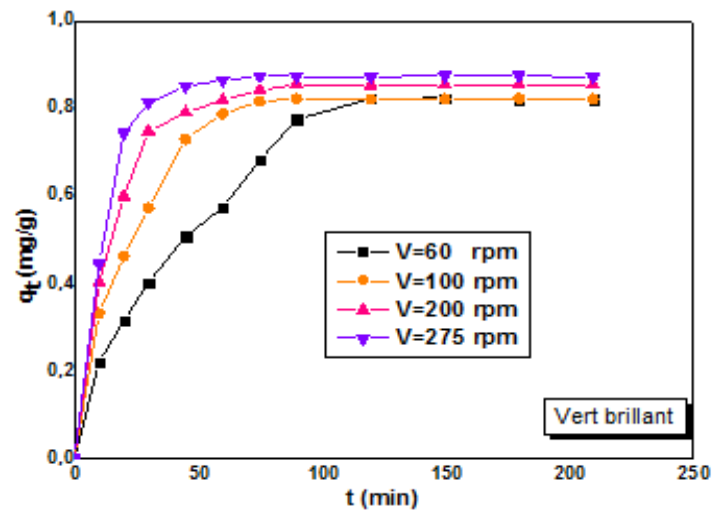


Figure III.16. L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, C=35mg/l, V=25ml).

### III.6.4.L'effet du pH initial

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats, ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention indispensable [28]. Pour cela, nous avons étudié l'effet du pH initial sur l'adsorption. Des solutions d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) et de soude NaOH (0,1N) sont utilisées pour l'ajustement du pH, selon le pH désiré. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.17, III.18 et III.19.

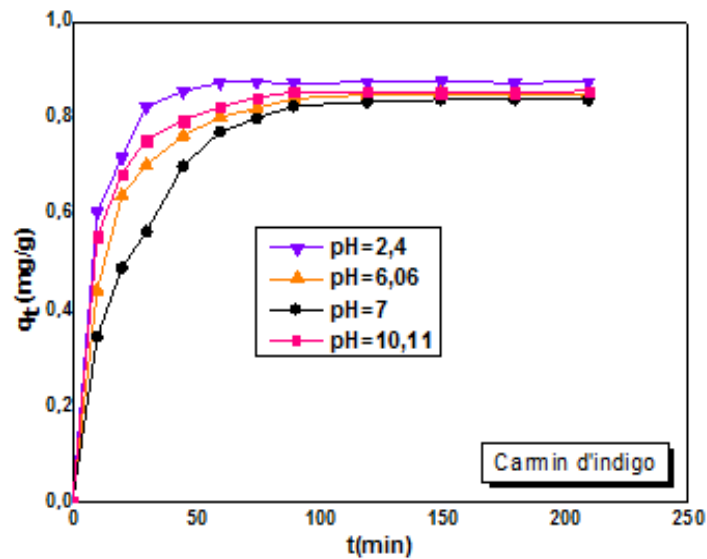


Figure III. 17.L'effet du pH sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, V=25ml, C=35mg/l, V=200tr/min).

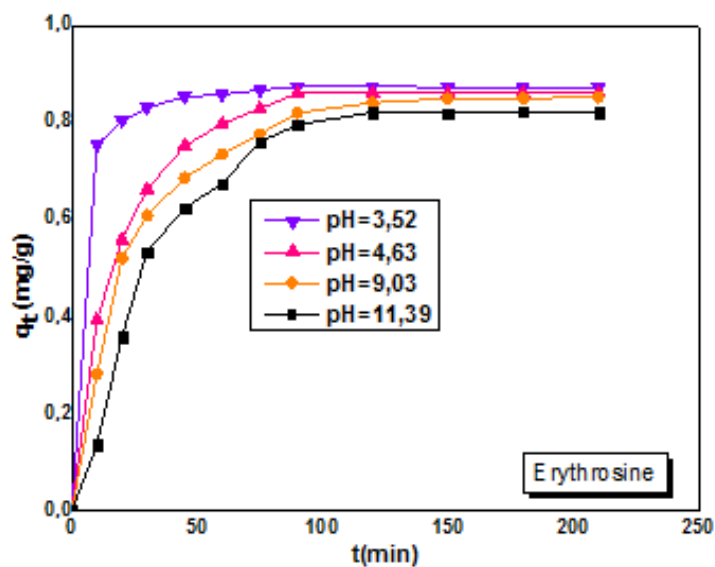
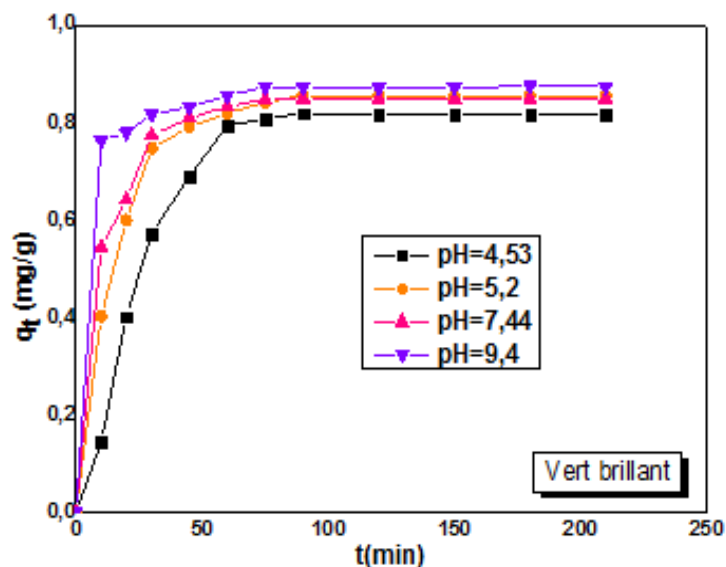


Figure III. 18.L'effet du pH sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, V=25ml, C=35mg/l, V=200tr/min).



**Figure III. 19.** L'effet du pH sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif. (T=20°C, m=1g, V=25ml, C=35mg/l, V=200tr/min).

Nous constatons d'après les représentations graphiques de la figure III.19 que la capacité d'adsorption du colorant vert brillant est favorablement augmentée d'autant plus que le pH augmente. Ceci est dû à la présence de forces d'attraction électrostatique qui sont associées à la charge négative sur la surface du CAG et les groupements cationiques du colorant vert brillant [28-30]. Par contre, pour les deux colorants anioniques, carmin d'indigo, et l'érythrosine, les résultats montrent que l'adsorption est favorable en milieu fortement acide (figures III.17, III.18). De tels constatations ont été rapportées par d'autres auteurs [31,32]. Ces résultats s'expliqueraient par le fait qu'au milieu acide, la charge positive domine la surface de l'adsorbant, ainsi une attraction électrostatique sensiblement élevée existe entre les charges positives de la surface de l'adsorbant et les charges négatives du colorant [33, 34]. De plus, on constate qu'à pH basique, la capacité d'adsorption pour le colorant carmin d'indigo (Figure III.17) est supérieure à celle aux pH proche de la neutralité (PH=6). Ceci peut-être expliqué par le fait qu'il n'y aurait qu'une faible compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et les anions de colorant sur les sites de l'adsorbant.

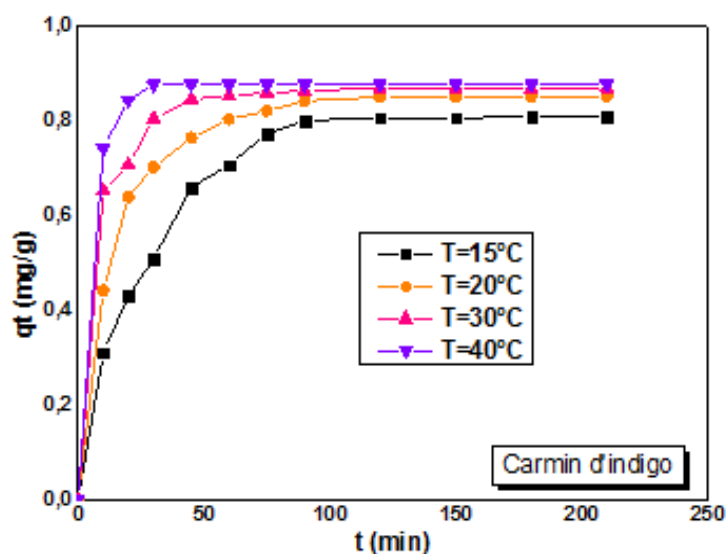
### III.6.5.L'effet de la température

L'effet de la température est un autre paramètre majeur à prendre en compte dans les études d'adsorption, puisque le processus est basé sur un transfert de chaleur entre une phase liquide et une autre solide qui peut être exothermique ou endothermique. De ce fait, nous avons travaillé successivement à température 15°C, 20°C, 30°C, 40°C, dans un bain thermostaté, réglé à la température étudiée, sous une vitesse d'agitation de 200tr/min pendant 210 min, en utilisant

une concentration initiale de  $c=35\text{mg/L}$  et une masse d'adsorbant  $m=1\text{g}$ . Ce choix de température est justifié par les conditions dans lesquelles est réalisée la décoloration à l'échelle industrielle. Les résultats obtenus sont reportés sur les figures III.20, III.21 et III.22. D'après ces résultats, nous constatons qu'une augmentation de la température de 15 à 40°C a pour effet d'augmenter sensiblement la capacité d'adsorption des colorants sur le charbon actif. Cette constatation expérimentale peut être expliquée par :

- ✓ Plus la température augmente plus le colorant est soluble, et plus l'intensité des forces d'interaction colorant/solution deviennent importantes favorisant ainsi l'adsorption des molécules d'adsorbats. L'élévation de la température accélère aussi la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution [35-38].
- ✓ Ce paramètre affecte positivement le processus d'adsorption par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides.

Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ces colorants, indépendamment de leur affinité pour le support solide. Dans ce cas, le processus de rétention pourrait être endothermique ( $\Delta H > 0$ ) [39]. Ces mêmes constats ont été observés lors de l'adsorption du rouge Congo et vert de malachite sur des matériaux mésoporeux à base de silice fonctionnalisés par carboxyle [24], et sur l'adsorption de l'astrazon rouge violet 3RN par une montmorillonite [27].



**Figure III. 20.** L'effet de la température sur l'adsorption de colorant carmin d'indigo par le charbon actif, ( $m=1\text{g}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $C=35\text{mg/l}$ ,  $V=200\text{tr/min}$ ).

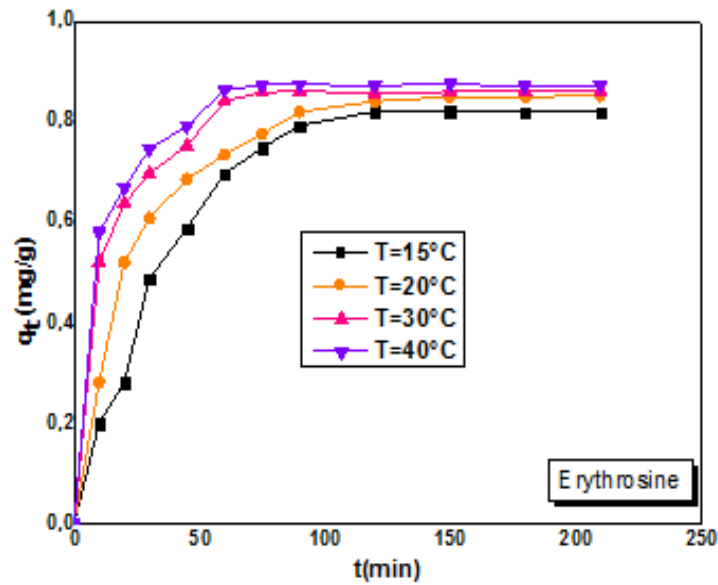


Figure III. 21. L'effet de la température sur l'adsorption de colorant érythrosine par le charbon actif, ( $m=1\text{g}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $C=35\text{mg/l}$ ,  $V=200\text{tr/min}$ ).

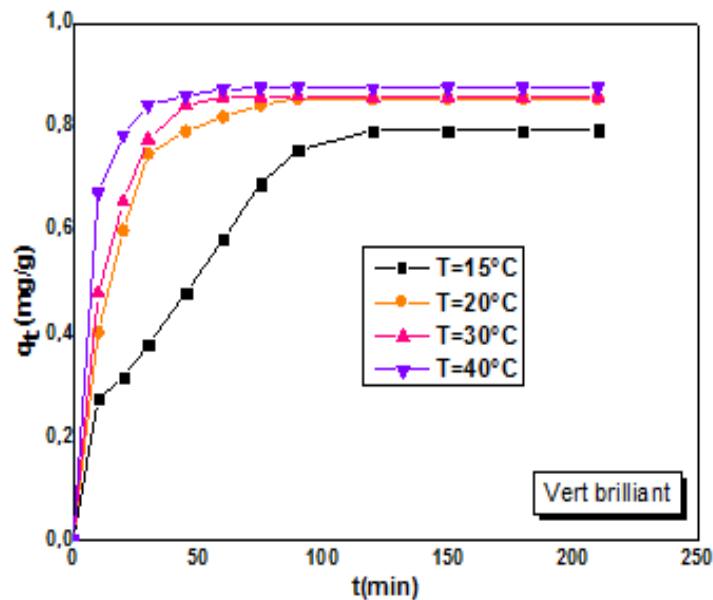


Figure III. 22. L'effet de la température sur l'adsorption de colorant vert brillant par le charbon actif, ( $m=1\text{g}$ ,  $V=25\text{ml}$ ,  $C=35\text{mg/l}$ ,  $V=200\text{tr/min}$ ).

### III.7. Les isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption pour un couple adsorbât-adsorbant à une température donnée, représente la capacité d'adsorption en fonction de la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre thermodynamique. Une isotherme fournit aussi des données physico-chimiques qui permettent d'évaluer l'applicabilité du processus d'adsorption dans un système de séparation donné.

Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé une série de mesure d'adsorption en système batch à différentes températures et à des concentrations en colorant variant de 75 à 145mg/L. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs optimales. Les résultats obtenus montrent que l'allure des courbes pour les trois colorants ressemble à celle de type L d'après la classification de Gilles et al pour l'adsorption liquide-solide [40].

### **III.8. Validité des modèles**

La connaissance des données des équilibres connus sous le nom d'isotherme d'adsorption sont des nécessités de base pour la conception ou la modélisation des systèmes d'adsorption. Pour optimiser un système adsorbant-adsorbat relatif à l'élimination de polluants organiques, il est très important d'établir les corrélations les plus appropriées permettant de représenter les données expérimentales d'équilibres.

Les paramètres des isothermes d'adsorption sont généralement estimés par la méthode de la régression linéaire [41-46]. La plupart des travaux étaient basés sur la valeur de  $R^2$  (coefficient de corrélation linéaire). Cependant, l'utilisation uniquement de  $R^2$  peut ne pas être suffisante pour comparer la qualité de la modélisation. Pour cela, nous avons utilisé dans notre étude la régression non-linéaire afin de minimiser les erreurs qui peuvent être introduites entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites [47, 48]. Des travaux cités dans la littérature montrent que la régression non-linéaire est la méthode la plus appropriée statistiquement [49-54].

### **III.9. Les différentes formes d'erreurs**

Une fonction d'erreur est définie pour permettre l'optimisation du processus afin de déterminer et d'évaluer l'ajustement de l'équation de modèle. Dans le cadre de ce travail, nous avons examiné quatre formes d'erreurs les plus utilisées dans la littérature [55-60].

1. la somme des carrés des résidus (RSS) ;
2. test Chi-carré ( $\chi_{\text{red}}^2$ ) ;
3. déviation standard (SD) ;
4. coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{\text{adj}}$ ).

À noter que ces fonctions sont également utilisables pour juger de la qualité de prédiction d'un modèle par rapport à des valeurs expérimentales. Une valeur élevée de  $R^2_{\text{adj}}$  et une valeur

minimale de SD indique que le modèle appliqué décrit convenablement l'isotherme ou bien la cinétique d'adsorption[61] . Le tableau III.1 rassemble les expressions mathématiques de ces fonctions.

**Tableau III.1.** Expressions mathématiques des fonctions d'erreur.

Type	Expression
<b>La somme des carrés de l'erreur résiduelle (RSS)</b>	$RSS = \sum_{i=1}^N (q_{i,observed} - q_{i,calc})^2 \quad (III.1)$
<b>Test de Chi-carré réduit (<math>\chi_{red}^2</math>)</b>	$\chi_{red}^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(q_{i,observed} - q_{i,calc})^2}{N - P} \quad (III.2)$
<b>Déviatiion Standard (SD)</b>	$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{N - P}\right) \sum_{i=1}^N (q_{i,observed} - q_{i,calc})^2} \quad (III.3)$
<b>Coefficient de détermination ajusté (<math>R^2_{adj}</math>)</b>	$R^2_{adj} = 1 - \left(1 - R^2\right) \left(\frac{N - 1}{N - P - 1}\right) \quad (III.4)$

N est le nombre de données , P se réfère au nombre de paramètres de l'isotherme utilisée et  $R^2$  le coefficient de corrélation calculé à partir de l'expression suivante :

$$R^2 = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (q_{i,observed} - \bar{q}_{observed})^2 - \sum_{i=1}^N (q_{i,observed} - q_{i,calc})^2}{\sum_{i=1}^N (q_{i,observed} - \bar{q}_{observed})^2} \right] \quad (III.5)$$

### III.10. Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette étude, une modélisation du phénomène d'adsorption par ajustement des données expérimentales aux modèles à deux paramètres (Langmuir, Freundlich) et à trois paramètres (Liu, Khan, Redlich-Peterson) a été entreprise dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre. L'ajustement des valeurs expérimentales aux différents modèles sont réalisés à l'aide du logiciel origine, version 9, en utilisant le programme de la régression non linéaire. Il est utilisé pour calculer les coefficients des modèles qui décrivent les courbes d'équilibre de sorption et leurs paramètres statistiques. La qualité de l'ajustement des modèles est appréciée par l'examen de la distribution des points expérimentaux par rapport aux courbes des modèles.

### III.10.1. Isotherme de Langmuir

Le model de Langmuir repose sur l’hypothèse que, l’adsorption est effectuée sur une surface d’énergie homogène par la formation de monocouche sans aucune interaction entre les espèces adsorbées. L’équation non linéaire de Langmuir est [62,63] :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (III.6)$$

De plus, les caractéristiques essentielles de l’isotherme de Langmuir peuvent être décrites par un facteur de séparation  $R_L$  défini par l’équation suivante [64-66] :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_i)} \quad (III.7)$$

Où :

$C_i$  est la concentration initiale du colorant (mg/L).

$K_L$  : constante de Langmuir (L/mg).

Le facteur de séparation  $R_L$ , indique la forme de l’isotherme et la nature du processus d’adsorption comme indiqué ci-dessous.

Valeurs de $R_L$	Nature du processus
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

Les résultats de modélisation selon le modèle de Langmuir sont représentés sur les figures III.23, III.24 et III.25 et les paramètres de l’isotherme et les fonctions d’erreurs sont récapitulés dans le tableau III.2. D’après les valeurs du tableau III.2, nous constatons que les coefficients de détermination ajusté  $R^2_{adj}$  sont supérieurs à 0,96 et les valeurs des fonctions d’erreurs  $\chi^2_{red}$  et SD sont relativement faibles indiquant que ce modèle peut décrire les résultats expérimentaux obtenus pour les trois colorants. En outre, la constante de Langmuir  $K_L$  augmente avec l’élévation de la température ce qui signifié que l’affinité entre l’adsorbant et l’adsorbât évolue dans le même sens que la température [24].

D'autre part, le calcul du paramètre  $R_L$  a donné des valeurs inférieures à 1 pour les trois colorants, ceci montre que l'adsorption est favorable dans le domaine de température étudié [67, 68].

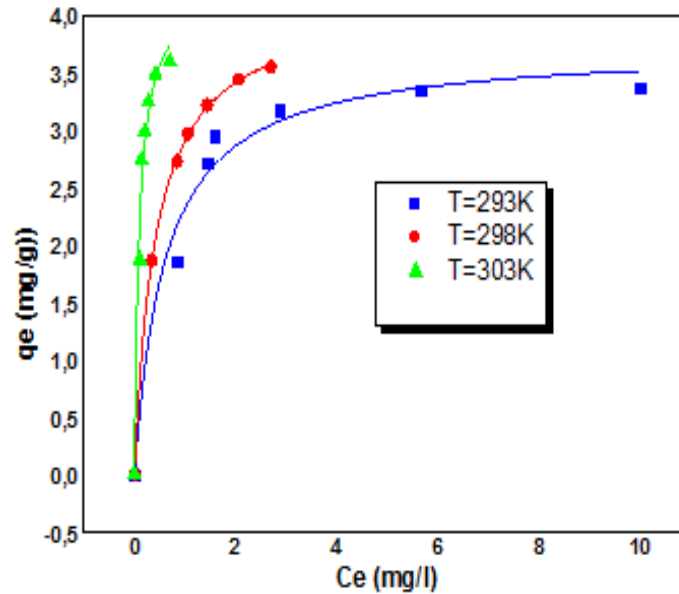


Figure III.23. Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différents températures.

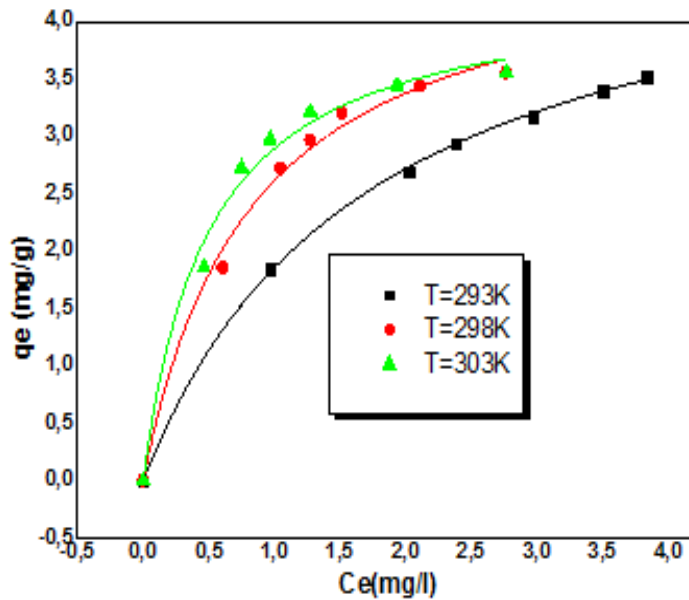
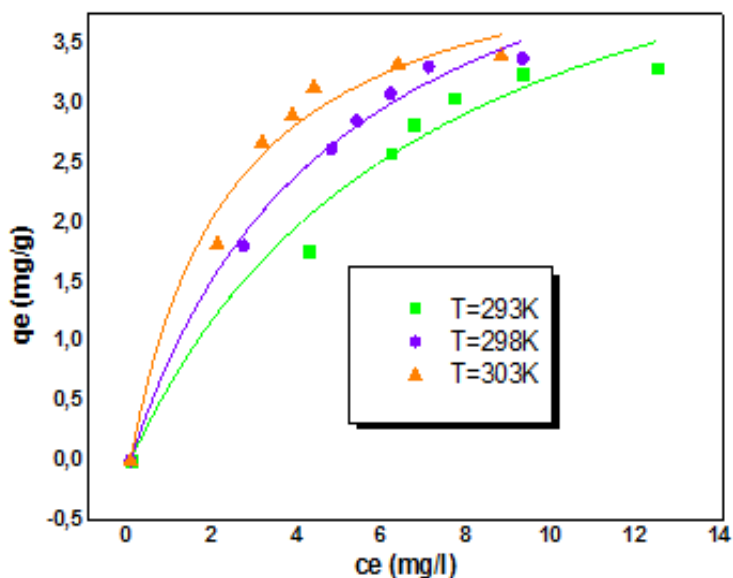


Figure III.24. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différents températures.



**Figure III.25.** Modélisation des isothermes d’adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Langmuir à différentes températures.

**Tableau III. 2.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d’erreur des isothermes d’adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Langmuir.

Adsorbat	Température (K°)	Paramètres d’isotherme de Langmuir						
		$K_L$ (l/mg)	$R_L$	$q_m$ (mg/g)	RSS	$\chi_{red}^2$	SD	$R^2_{adj}$
Carmin d’indigo	293	1,6500	0,00800	3,7200	0,205	0,0410	0,205	0,9722
	298	2,3700	0,00560	4,1300	0,00217	$4,34 \times 10^{-4}$	0,0208	0,9997
	303	10,200	0,00130	4,26	0,248	0,0495	0,222	0,9691
Erythrosine	293	1,0847	0,0121	4,2869	0,0228	0,00450	0,0675	0,9970
	298	1,2077	0,0109	4,7727	0,0639	0,0127	0,113	0,9918
	303	1,9052	0,0069	4,4357	0,104	0,0208	0,144	0,9868
Vert Brillant	293	0,1404	0,0867	5,5442	0,202	0,0405	0,201	0,9708
	298	0,2032	0,0615	5,4057	0,0589	0,0117	0,108	0,9918
	303	0,4182	0,0309	4,5535	0,174	0,0348	0,186	0,9762

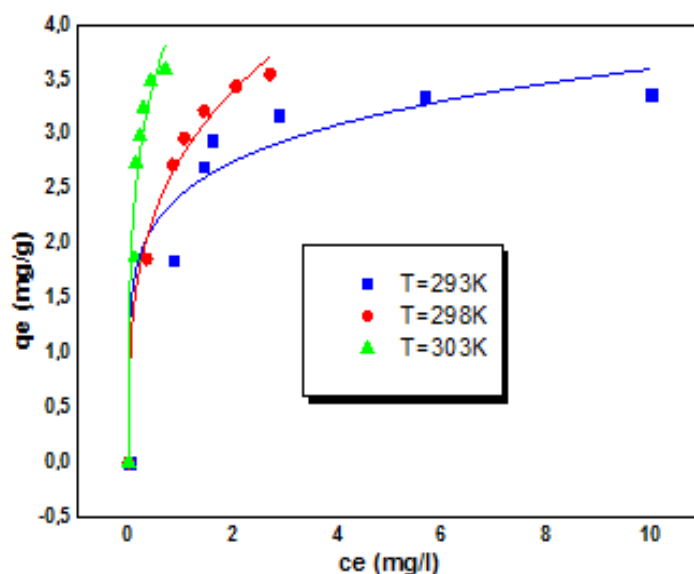
### III.10.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation semi-empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides. L'adsorption est supposée se produire sur des surfaces hétérogènes, avec une distribution non-uniforme de la chaleur d'adsorption sur la surface. Sa formule empirique est [69, 70] :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.8})$$

Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants sur le charbon actif, selon ce modèle, sont représentés sur les figures III.26, III.27 et III.28. Les paramètres et les fonctions d'erreurs relatifs à ce modèle sont consignés dans le tableau III.3. Les résultats montrent que, la valeur de  $n$  pour tous les adsorbats est supérieure à 1 ce qui signifie que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption élevée) avec formation de liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbant dans le domaine de température étudié [56]. Ces résultats sont confirmés par les valeurs de  $R_L$  calculés à partir du modèle de Langmuir [68, 71].

D'autre part, nous remarquons que la valeur de  $K_F$  augmentation avec l'élévation de la température, ce qui implique un processus endothermique [69, 72].



**Figure III.26.** Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différentes températures.

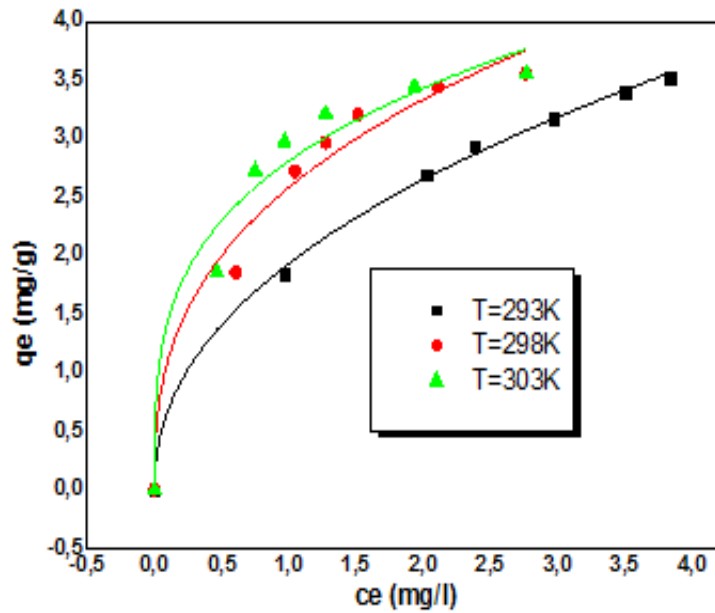


Figure III.27. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différentes températures.

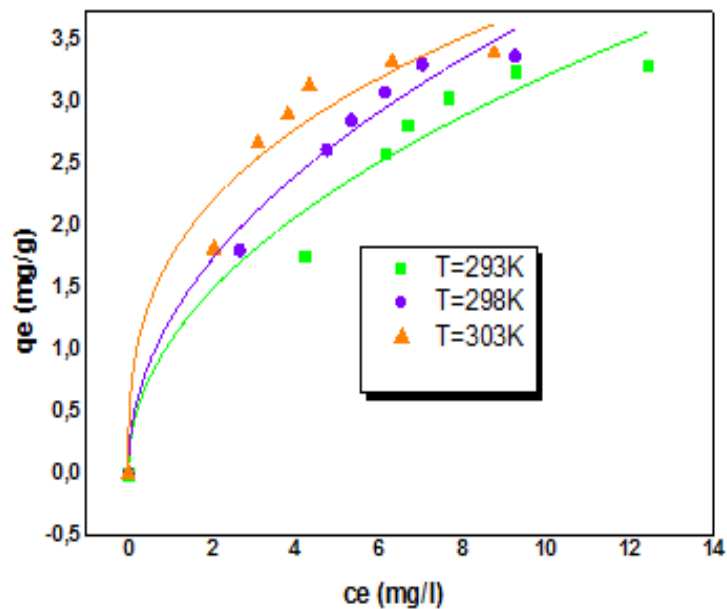


Figure III.28. Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Freundlich à différentes températures.

**Tableau III.3.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Freundlich.

Adsorbat	Température (K°)	Paramètres d'isotherme de Freundlich					
		$K_F$ (mg <sup>(1-n)</sup> L <sup>n</sup> /g)	n	RSS	$\chi_{red}^2$	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d'indigo	293	2,450	5,990	0,510	0,102	0,3190	0,9307
	298	2,790	3,480	0,0986	0,0197	0,1400	0,9874
	303	4,190	3,940	0,465	0,0929	0,3050	0,9421
Erythrosine	293	2,252	3,0257	0,0898	0,0179	0,1340	0,9882
	298	2,581	2,715	0,196	0,0393	0,1982	0,9749
	303	2,824	3,239	0,274	0,0548	0,2340	0,9651
Vert Brillant	293	1,0651	2,0822	0,305	0,0610	0,2471	0,9561
	298	1,241	2,0905	0,129	0,0259	0,1609	0,9819
	303	1,738	2,936	0,337	0,0674	0,2597	0,9540

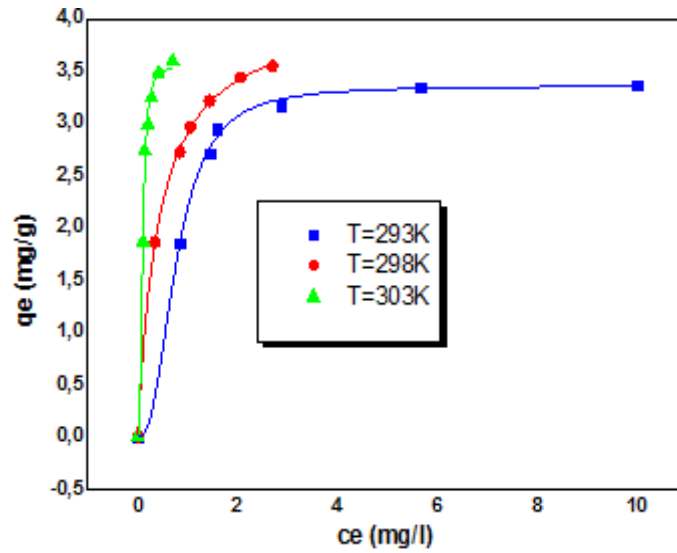
### III.10.3. Isotherme de Liu

Le modèle de Liu peut être considéré comme une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ce modèle est basé sur le fait que les sites sont différents sur le plan énergétique. En conséquence, les sites actifs d'adsorption peuvent présenter des affinités différentes pour les molécules d'adsorbat. Les résultats sont modélisés selon l'équation [73, 74] :

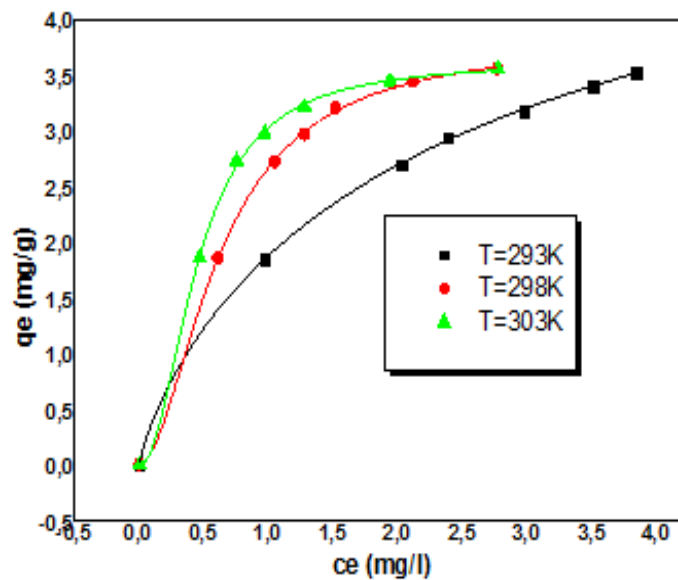
$$q_e = \frac{q_{max}(K_g C_e)^{n_L}}{1 + (K_g C_e)^{n_L}} \quad (III. 9)$$

Les résultats de la régression non-linéaire des points expérimentaux par le modèle de Liu sont présentés sur les figures III.29, III.30 et III.31 et, les paramètres du modèle et les fonctions d'erreurs sont rassemblés dans le tableau III.4. Ces résultats montrent que, l'isotherme de Liu convient pour décrire la fixation des différents colorants quel que soit leur type ( $R^2_{adj} > 0,99$ ). En plus, les erreurs calculées à partir de ce modèle sont faibles, ce qui témoigne la validité de ce modèle pour décrire l'adsorption des colorants étudiés sur le charbon actif. De même,

plusieurs chercheurs ont confirmé la validité de ce modèle pour l'adsorption des colorants sur les charbons actifs [73-75].



**Figure III. 29.** Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Liu à différentes températures.



**Figure III.30.** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Liu à différentes températures.

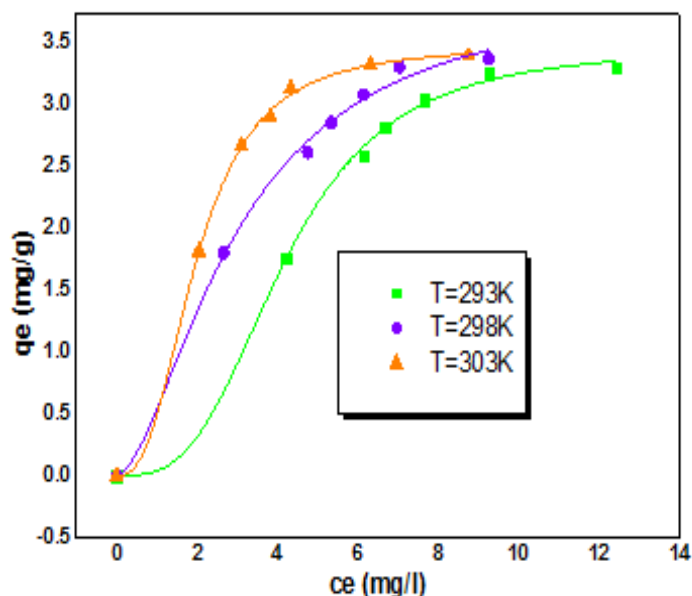


Figure III. 31. Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Liu à différentes températures.

Tableau III.4. Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Liu

Adsorbat	Température (K°)	Paramètres d'isotherme de Liu						
		$K_g$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$n_L$	RSS	$\chi_{red}^2$	SD	$R^2_{adj}$
Carmin d'indigo	293	1,2900	3,3600	2,490	0,0117	0,00292	0,0540	0,9980
	298	2,3900	4,1000	1,0100	0,00214	$5,35 \times 10^{-4}$	0,0231	0,9997
	303	10,100	3,5400	2,670	0,104	0,0261	0,162	0,9837
Erythrosine	293	1,2538	3,9025	1,265	0,0172	0,00420	0,0651	0,9972
	298	1,5988	3,8059	1,819	0,00201	$5,01 \times 10^{-4}$	0,0223	0,9996
	303	2,1998	3,6434	2,0645	0,00430	0,00100	0,0328	0,9993
Vert Brillant	293	0,2391	3,4672	3,131	0,0136	0,00340	0,0583	0,9975
	298	0,3321	3,9698	1,679	0,0266	0,00660	0,0815	0,9953
	303	0,5037	3,4808	2,640	0,00550	0,00130	0,0372	0,9990

### III.10.4. Isotherme de Redlich et Peterson

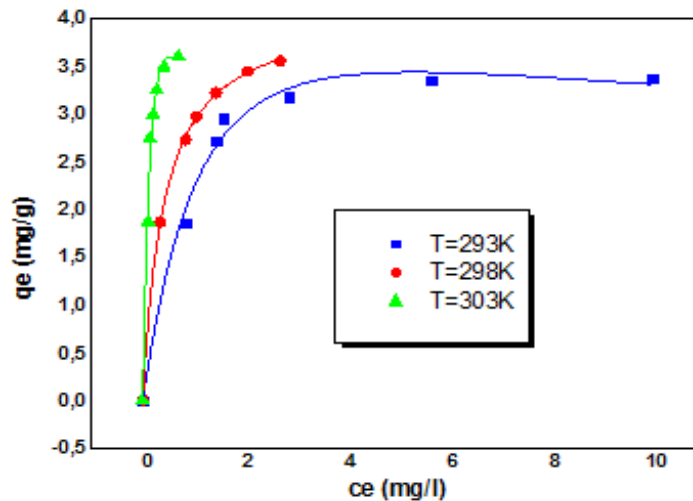
C'est le modèle à trois paramètres le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est applicable sur une large gamme de concentration. Ce modèle est décrit par l'équation suivante [69, 76]:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad (III.10)$$

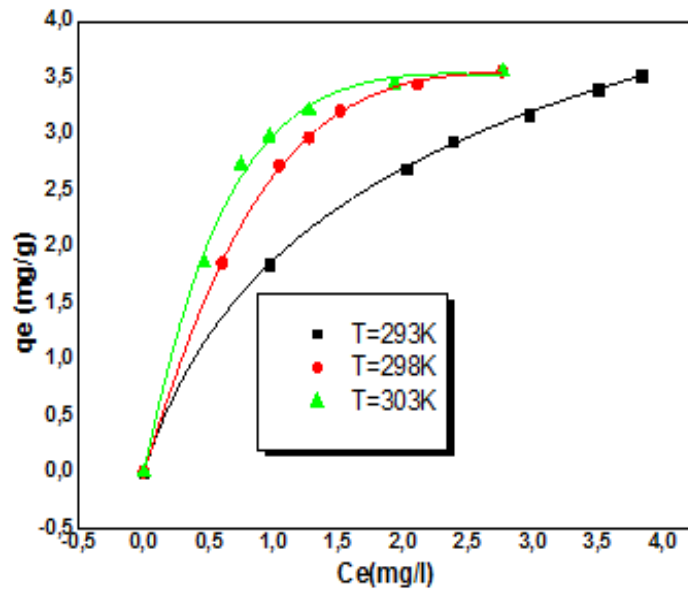
Les résultats expérimentaux modélisés par l'équation de Redlich et Peterson sont présentés dans les figures III.32, III.33 et III.34 et, les valeurs des paramètres du modèle et les fonctions d'erreurs sont regroupées dans le tableau III.5. D'après les valeurs élevées des coefficients de déterminations ajustées et les faibles valeurs des erreurs, on peut conclure que le modèle de Redlich et Peterson à trois paramètres convient aussi pour notre étude.

Pour exprimer l'effet de la température sur l'évolution de la constante d'équilibre, nous avons examiné le paramètre  $K_R$ . Ce dernier, qui traduit en réalité la capacité de fixation, augmente avec l'augmentation de la température. La même évolution a été observée par Babaei et al [77].

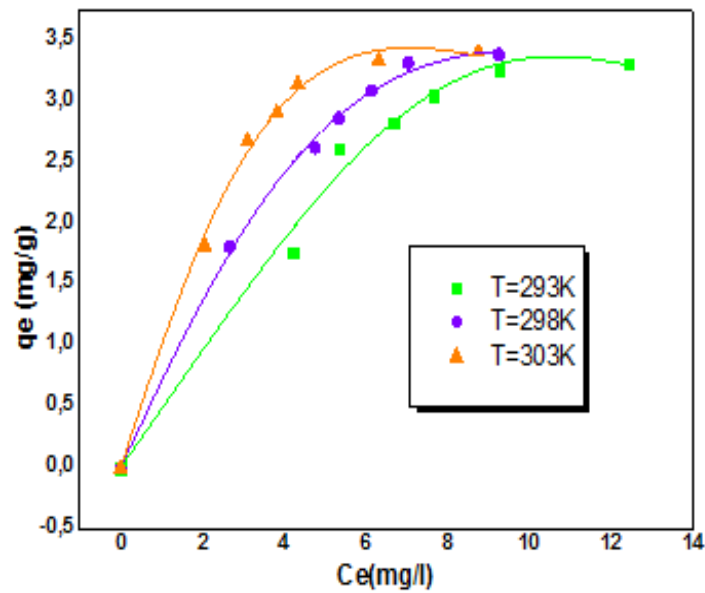
Les valeurs de la constante  $g$  sont inférieures ou égale  $\approx 1$  pour le colorant carmin d'indigo, l'érythrosine à  $T=293,303K$ , ce qui implique que ce modèle tende vers l'isotherme de Langmuir et non pas de Freundlich [78, 79]. En revanche, dans le cas des colorants érythrosine à  $T=298K$  et le vert brillant à différentes températures, la constante  $g$  est supérieure à l'unité. Dans ce cas l'isotherme de Redlich et Peterson n'est pas valide [77].



**Figure III.32.** Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différentes températures.



**Figure III.33.** Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différentes températures.



**Figure III.34.** Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Redlich et Peterson à différentes températures.

**Tableau III.5.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Redlich et Peterson.

Adsorbat	Température (K°)	Paramètres d'isotherme de Redlich et Peterson						
		K <sub>R</sub> (L/g)	a <sub>R</sub> (L/mg)	g	RSS	χ <sup>2</sup> <sub>red</sub>	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d'indigo	293	3,4779	0,5648	1,2274	0,0798	0,0199	0,141	0,9864
	298	9,5249	2,2746	1,01204	0,00203	5,08 x10 <sup>-4</sup>	0,0225	0,9996
	303	26,6078	6,7694	1,3190	0,160	0,0400	0,200	0,9750
Erythrosine	293	4,0009	0,7993	1,0904	0,0198	0,00490	0,0700	0,9967
	298	3,6288	0,3804	1,5469	0,00260	6,58 x10 <sup>-4</sup>	0,0256	0,9995
	303	5,2877	0,7679	1,2898	0,0260	0,00650	0,0806	0,9958
Vert Brillant	293	0,4819	5,70 x10 <sup>-4</sup>	2,8856	0,0826	0,02066	0,143	0,9851
	298	0,7170	0,0132	1,9197	0,0147	0,0253	0,0607	0,9974
	303	1,0261	0,02700	1,9007	0,0253	0,00630	0,0796	0,9956

### III.10.5.Isotherme de Khan

Khan et al ont suggéré une isotherme généralisée pour les solutions aqueuse dilués.

L'isotherme de khan peut être exprimée par[80, 81] :

$$q_e = \frac{q_m b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{aK}} \quad (III.11)$$

Les isothermes expérimentales et calculées par ce modèle sont représentées sur les figures III.35, III .36 et III.37. Les valeurs des paramètres du modèle de Khan et les foncions d'erreurs sont regroupées dans le tableau III.6. Ces résultats montrent que les valeurs obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par le modèle de Redlich et Peterson.

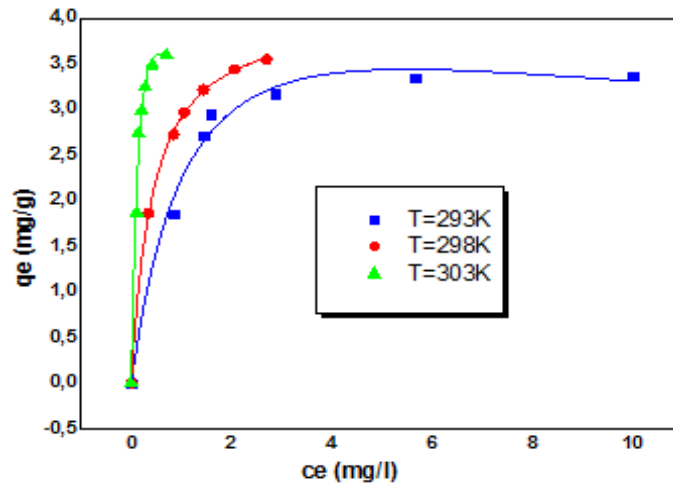


Figure III.35. Modélisation des isothermes d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif par le modèle de Khan à différentes températures.

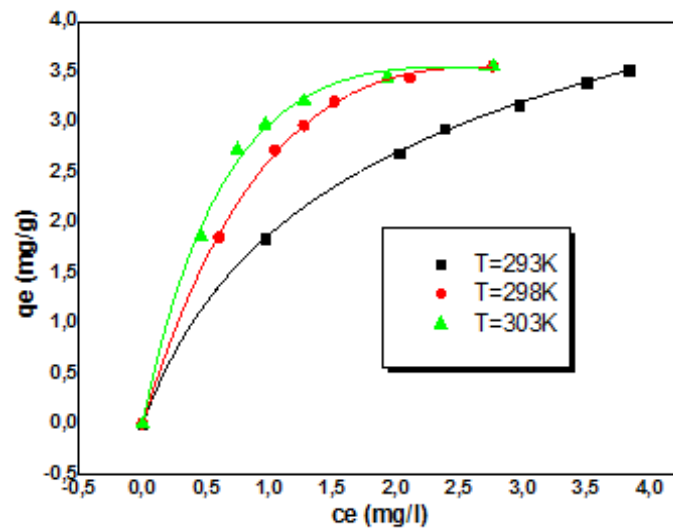


Figure III.36. Modélisation des isothermes d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif par le modèle de Khan à différentes températures.

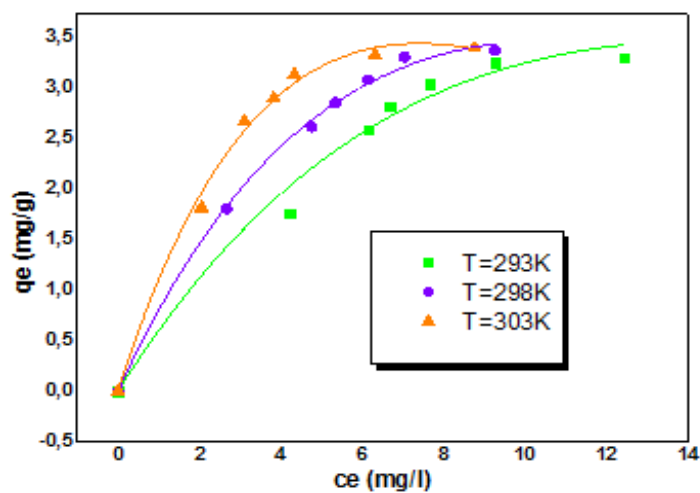


Figure III.37. Modélisation des isothermes d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif par le modèle de Khan à différentes températures.

**Tableau III.6.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur des isothermes d'adsorption des colorants par le charbon actif à différentes températures : model de Khan

Adsorbat	Température (K°)	Paramètres d'isotherme de Khan						
		$b_K$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$a_K$	RSS	$\chi^2_{red}$	SD	$R^2_{adj}$
Carmin d'indigo	293	0,5670	7,1319	1,3191	0,0928	0,0232	0,152	0,9842
	298	2,2117	4,3245	1,02003	0,00199	4,97 x10 <sup>-4</sup>	0,0222	0,9996
	303	2,8761	10,6448	1,6255	0,1682	0,0420	0,205	0,9737
Erythrosine	293	1,1275	5,4855	0,7733	0,0206	0,00515	0,0710	0,9966
	298	0,0883	4,6625	5,3509	0,0054	0,00130	0,0368	0,9991
	303	0,2906	6,1250	2,6118	0,0301	0,00750	0,0866	0,9952
Vert Brillant	293	5,83 x10 <sup>-4</sup>	3,9105	11,8223	0,1213	0,0303	0,174	0,9782
	298	0,00220	7,9655	22,3763	0,0194	0,00480	0,0696	0,9966
	303	5,42 x10 <sup>-4</sup>	6,3930	25,3188	0,0429	0,0107	0,103	0,9926

Après avoir analysé les résultats expérimentaux obtenus après la modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants sur le CAG, nous pouvons conclure que le modèle de Liu convient mieux pour décrire l'adsorption des trois colorants sur le CAG.

- **Comparaison des résultats avec d'autres études**

Afin de situer le charbon actif utilisé dans cette étude par rapport aux autres adsorbants, nous avons reporté les quantités maximales ( $q_m$ ) des colorants étudiés et celles relatives à d'autres adsorbants. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.7 Ces données montrent que le charbon actif en grain (CAG) réalise des bons résultats d'adsorption des trois colorants. Les différences remarqués dans la capacité d'adsorption entre les adsorbants peuvent être attribués aux propriétés de l'adsorbant tel que : la structure poreuse, la surface spécifique et les groupements fonctionnels.

**Tableau III.7.** Comparaison de la capacité maximale d'adsorption des colorants étudiés sur différents adsorbants.

colorant	Adsorbant	Capacité d'adsorption maximal (mg/g)	Température (C°)	Référence
<b>Carmin d'indigo</b>	coal fly ash	1.48	25	[82]
	zeolite from fly ash	1.23	25	[82]
	Palm Wood Cellulose	5.39	30	[83]
	Granular activated carbon (CAG)	3,72	20	Ce travail
<b>Vert brillant</b>	Activated carbon prepared from acorn	1,73	20	[84]
	Psidium guajava (Guava) leaves	1.075	40	[85]
	peels of Solanum tuberosum (Potato)	1.173	60	[85]
	Granular activated carbon (CAG)	5.54	20	Ce travail
<b>Erythrosine</b>	Pumpkin seed hulls	5.01	20	[13]
	De-oiled mustard active carbon	3.46	30	[15]
	Cellulose granules	3,75	-	[86]
	Granular activated carbon (CAG)	4.18	20	Ce travail

### III.11. Etude de mécanisme de la cinétique d'adsorption

La cinétique chimique étudie la vitesse avec laquelle s'effectuent les réactions que se soient rapides ou lentes. Cette vitesse sert à valider ou infirmer les hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques.

La loi de vitesse est une relation mathématique entre la vitesse de la réaction et les concentrations. Les paramètres qui agissent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés, les facteurs cinétiques, par exemple : les concentrations des réactifs, la température du milieu et la présence des autres substances que les réactifs (catalyseurs, initiateurs ou amorceurs).

A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature signale qu'il existe plusieurs modèles avec leurs formes linéaires et non-linéaires pour comprendre le mécanisme de processus et l'estimation des performances des adsorbants pour l'élimination des polluants.

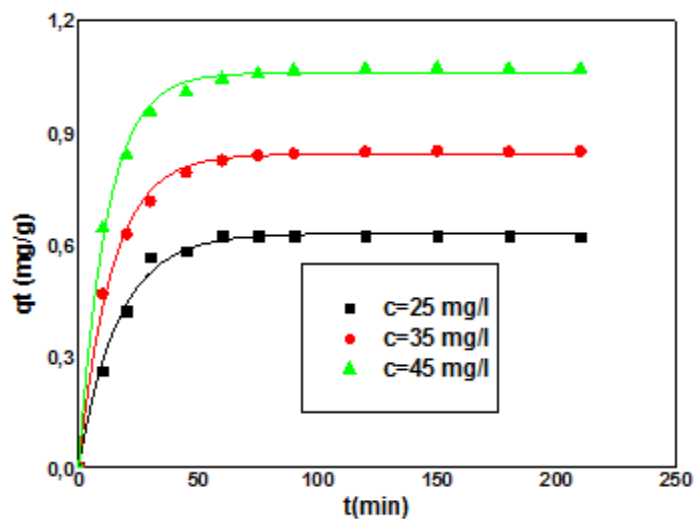
Dans ce travail, nous sommes intéressés à appliquer certains modèles cinétiques sur nos résultats obtenus. Les modèles testés dans cette étude sont : Pseudo-premier ordre (PPO), Pseudo-second ordre (PSO), Avrami, ordre général, Elovich et diffusion intra-particulaire.

### III.11.1. Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Ce modèle a été proposé par Lagergren [87]. La forme non-linéaire de ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-K_1 t)) \quad (III.12)$$

Les courbes de l'ajustement des données de la cinétique d'adsorption des colorants sur le CAG par ce modèle sont présentées sur les figures III.38, III.39 et III.40 et, les constantes et les fonctions d'erreurs sont regroupées dans le tableau III.8. D'après ces résultats, on constate que, la capacité d'adsorption expérimentale ( $q_{exp}$ ) pour les trois colorants étudiés est en bon accord avec celle obtenue par le modèle appliqué ( $q_{cal}$ ). Ceci est confirmé par les valeurs de  $R_{adj}^2$  très proches de l'unité et les fonctions d'erreurs ( $\chi_{red}^2$ , SD) très faibles. Ces constatations sont confirmées par des travaux reportés dans la littérature concernant l'adsorption des colorants sur d'autres matériaux [88-90].



**Figure III.38.** Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations.

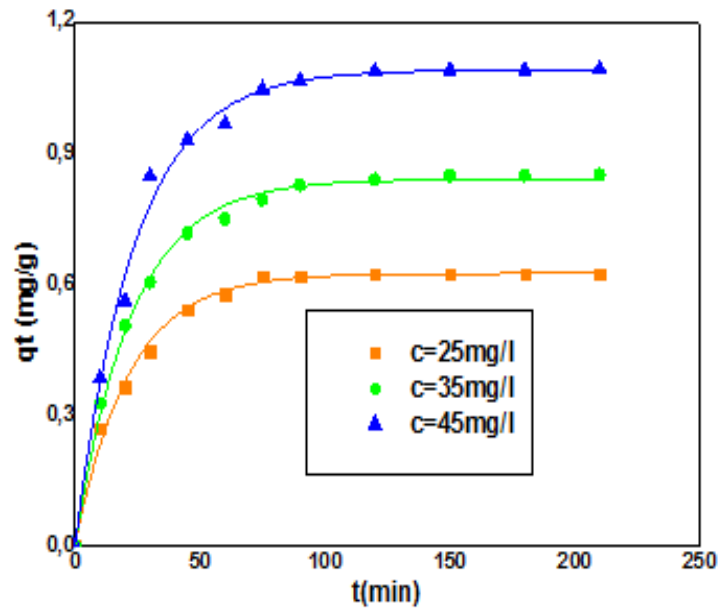


Figure III.39. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations.

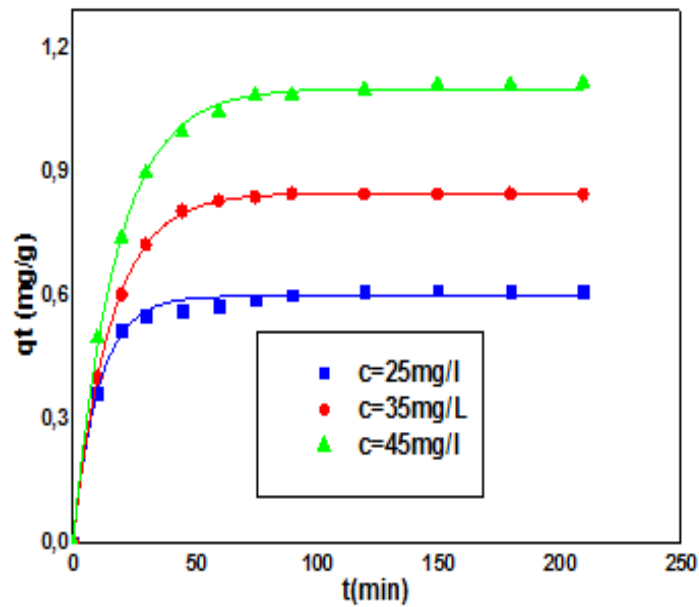


Figure III.40. Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-premier ordre à différentes concentrations.

**Tableau III.8.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption de Pseudo premier ordre des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	Paramètres de la cinétique de pseudo premier ordre (PPO)						
		qe(exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	qe(cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	RSS	$\chi^2_{red}$	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d'indigo	25	0,6200	0,0597	0,6250	0,00291	2,910 x 10 <sup>-4</sup>	0,0170	0,9924
	35	0,8461	0,0711	0,8385	0,00270	2,747x 10 <sup>-4</sup>	0,0165	0,9956
	45	1,0683	0,0841	1,0561	0,00380	3,876 x 10 <sup>-4</sup>	0,0196	0,9960
Vert brillant	25	0.6133	0,0922	0.6026	0.0027	2.72x10 <sup>-4</sup>	0.0173	0,9914
	35	0,8498	0,850	0,8505	1,223 x 10 <sup>-4</sup>	1,223x 10 <sup>-5</sup>	0,0035	0,9998
	45	1,1159	0,0561	1,1052	0,00160	1,636 x 10 <sup>-4</sup>	0,0127	0,9986
Erythrosine	25	0.6218	0.0462	0,6231	0,00230	2,359 x 10 <sup>-4</sup>	0,0153	0,9938
	35	0,8478	0,0439	0,8386	0,00250	2,588 x 10 <sup>-4</sup>	0,0160	0,9963
	45	1,0895	0,0419	1,0895	0,00933	9,334 x 10 <sup>-4</sup>	0,0305	0,9924

### III.11.2. Modèle de pseudo second ordre (PSO)

Le modèle de pseudo-second-ordre est utilisé pour décrire la fixation des molécules de soluté sur les adsorbants. Ce modèle est donné par la relation suivante [91] :

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad (\text{III. 13})$$

La validité de l'équation de pseudo-second ordre est testée en traçant  $q_t$  en fonction du temps. Les courbes de l'ajustement non-linéaire des données de ce modèle sont représentées sur les figures III.41, III.42 et III.43 et, les constantes calculées et les fonctions d'erreurs ont été regroupées dans le tableau III.9. Ces résultats montrent que, les valeurs des coefficients de déterminations ajustées sont inférieures à celles déterminées par le modèle de pseudo première

ordre et que les valeurs de  $q_e$  calculées par le modèle de pseudo-second ordre sont nettement différentes des valeurs expérimentales. Toutes ces constatations indiquent que le modèle de pseudo second ordre est inadéquat pour expliquer la cinétique d'adsorption des colorants étudiés sur le CAG.

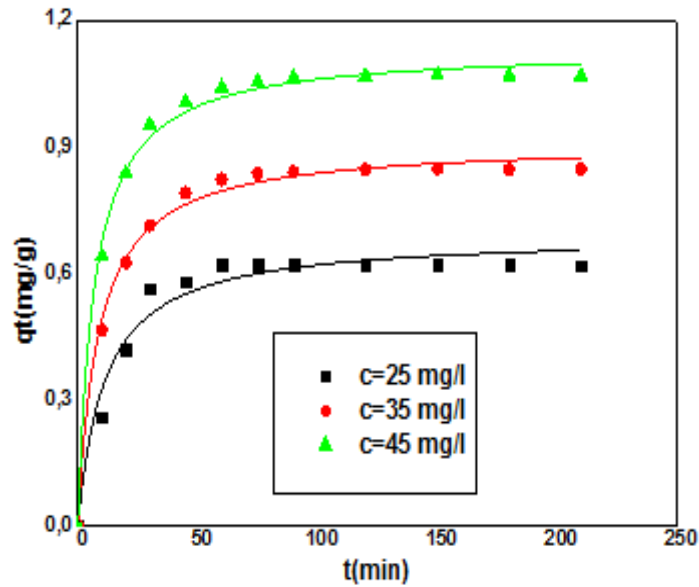


Figure III.41. Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations.

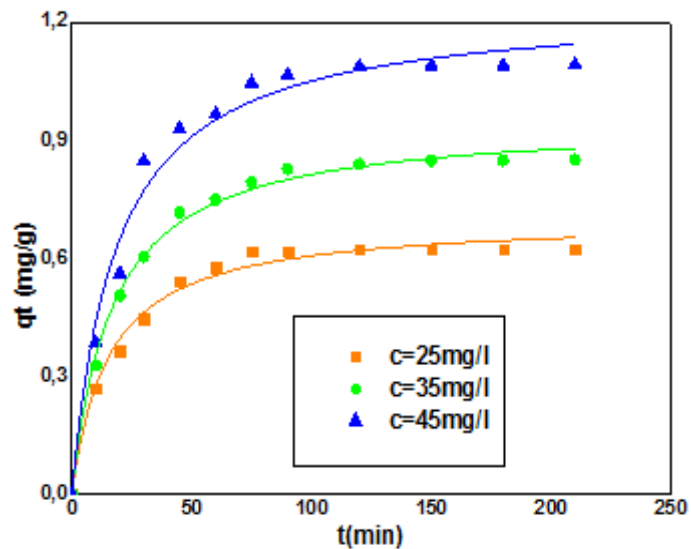
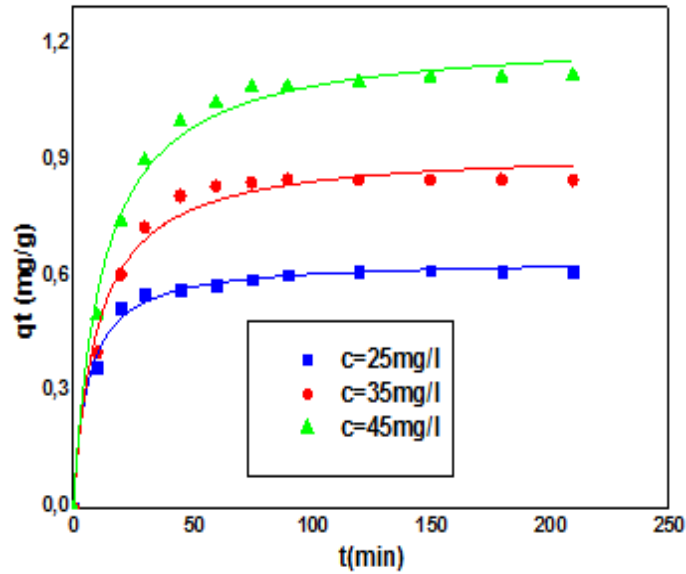


Figure III.42. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations



**Figure III.43.** Modélisation de la cinétique d’adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle Pseudo-second ordre à différentes concentrations.

**Tableau III.9.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d’erreur de la cinétique d’adsorption de Pseudo second ordre des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.

Adsorbat	Concentration (mg/l)	Paramètres de la cinétique de pseudo second ordre (PSO)							
		$q_e(\text{exp})$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$q_e(\text{cal})$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$h_0$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	RSS	$\chi^2_{\text{red}}$	SD	$R^2_{\text{adj}}$
Carmin d’indigo	25	0,6200	0,1281	0,6885	0,0607	0,0142	0,0014	0,0378	0,9629
	35	0,8461	0,0620	0,9499	0,0559	0,0038	3,86 x 10 <sup>-4</sup>	0,0196	0,9944
	45	1,0683	0,1284	1,1321	0,164	0,0049	2,87 x 10 <sup>-4</sup>	0,0169	0,9949
Vert brillant	25	0.6133	0.2445	0.6454	0,101	0.0023	2.99 x10 <sup>-4</sup>	0.0173	0.9927
	35	0,8498	0,1047	0,9305	0,0906	0,0121	0,0012	0,0346	0,9821
	45	1,1159	0,0667	1,2239	0,0033	0,0105	0,0010	0,031	0,9909
Erythrosine	25	0.6218	0,0924	0,6991	0,0451	0,00519	5,18 x 10 <sup>-4</sup>	0,0227	0,9863
	35	0,8478	0,1271	0,9088	0,104	0,0040	4,08 x 10 <sup>-4</sup>	0,0202	0,9935
	45	1,0895	0,04373	1,2431	0,0675	0,0265	0,0026	0,0509	0,9784

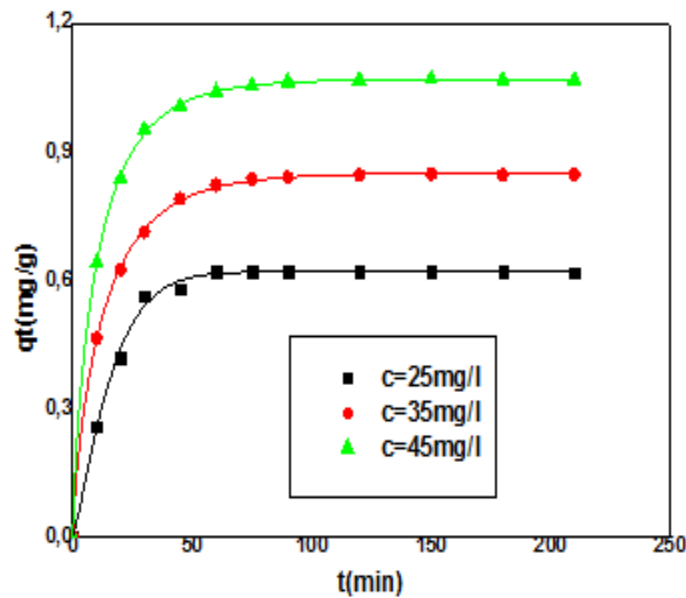
### III.11.3. Modèle d'Avrami

L'équation du modèle cinétique d'Avrami décrit la possibilité de modification du mécanisme d'adsorption intervenant au cours du processus d'adsorption. Donc, le mécanisme d'adsorption pourrait suivre plusieurs ordres cinétiques qui sont modifiés lors du contact de l'adsorbat avec l'adsorbant. Il est modélisé par la relation suivante [92, 93] :

$$q_t = q_e(1 - \exp(-(K_{av} - t)^{n_{AV}})) \quad (III.14)$$

Cette relation est similaire à celle de pseudo premier ordre, dans le cas où  $n_{AV}=1$ .

Les courbes de l'ajustement non-linéaire des données de la cinétique d'adsorption obtenues par ce modèle sont présentées sur les figures III.44, III.45 et III.46. Le tableau III.10 récapitule les paramètres et les fonctions d'erreurs calculés. Ces résultats indiquent que, les valeurs de  $n_{AV}$  sont proches de l'unité et par conséquent, l'adsorption suit une cinétique proche du premier ordre. Par ailleurs, nos résultats sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs [93-98] .



**Figure III. 44.** Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations

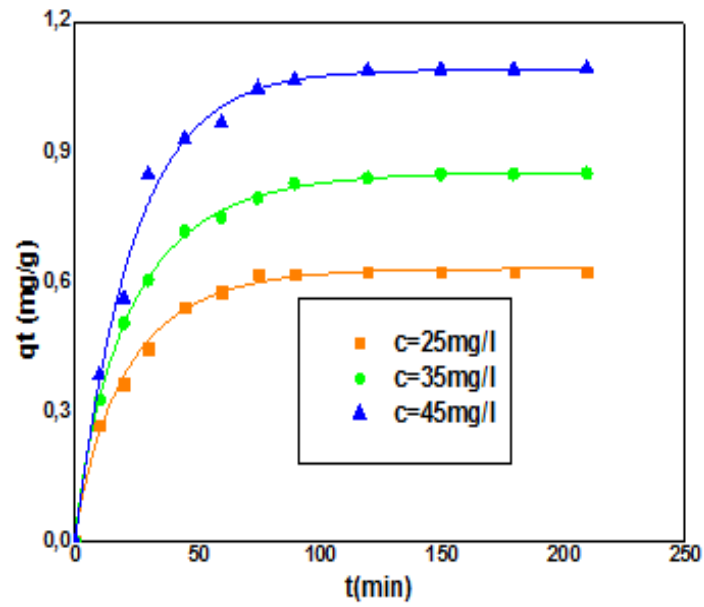


Figure III.45. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations.

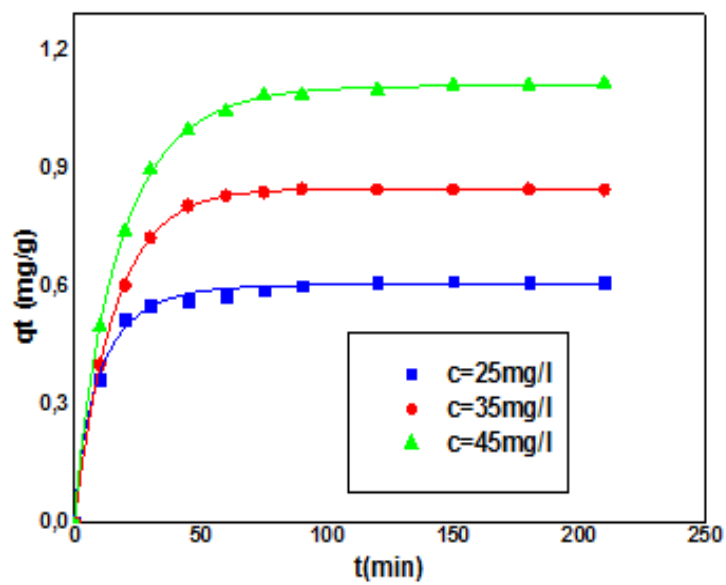


Figure III. 46. Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle d'Avrami à différentes concentrations

**Tableau III.10.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d’erreur de la cinétique d’adsorption d’Avrami des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.

Adsorbat	Concentration (mg/l)	Paramètres de la cinétique d’Avrami							
		q <sub>e</sub> (exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>AV</sub> (min <sup>-1</sup> )	n <sub>AV</sub>	q <sub>e</sub> (cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	RSS	χ <sub>red</sub> <sup>2</sup>	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d’indigo	25	0,6200	0,0590	1,2400	0,6194	0,00137	1,5200x 10 <sup>-4</sup>	0,0123	0,9960
	35	0,8461	0,0731	0,7979	0,8488	1,861 x 10 <sup>-4</sup>	2,0678 x 10 <sup>-5</sup>	0,00450	0,9996
	45	1,0683	0,0884	0,7734	1,0683	1,687 x 10 <sup>-4</sup>	1,875 x 10 <sup>-5</sup>	0,00430	0,9998
Vert brillant	25	0,6133	0,0969	0,7561	0,6103	0,002	2,310 x 10 <sup>-4</sup>	0,0152	0,9927
	35	0,8498	0,0633	1,0075	0,8501	1,189 x 10 <sup>-4</sup>	1,321 x 10 <sup>-5</sup>	0,00360	0,9998
	45	1,1159	0,0561	0,8988	1,1133	3,820 x 10 <sup>-4</sup>	4,245 x 10 <sup>-5</sup>	0,00650	0,9996
Erythrosine	25	0,6218	0,0460	0,8764	0,6298	0,00149	1,658 x 10 <sup>-4</sup>	0,0127	0,9956
	35	0,8478	0,0731	0,7979	0,8488	1,861 x 10 <sup>-4</sup>	2,067 x 10 <sup>-5</sup>	0,0143	0,9996
	45	1,0895	1,0885	1,01049	1,0885	0,00932	0,00104	0,0322	0,9916

### III.11.4. Modèle d’ordre général

Ce modèle s’exprime par l’équation suivante [61] :

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_N(q_e)^{n-1}.t.(n-1)+1]^{\frac{1}{1-n}}} \quad n \neq 1 \quad \text{(III.15)}$$

La modélisation des cinétiques de sorption des colorants par le CAG à l’aide du modèle appelé ordre général, pour différentes concentrations est présentée sur les figures III.47, III.48 et III.49. Les résultats cinétiques et les fonctions d’erreurs sont regroupés dans le tableau III.11. D’après ces résultats, on constate que, la cinétique décrite par le modèle ordre général montre aussi une très bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Plusieurs études sur l’élimination des colorants par le charbon actif et d’autres matériaux ont trouvé que le modèle appelé ordre général est le plus fiable pour déterminer les cinétiques d’adsorption [73, 99-103].

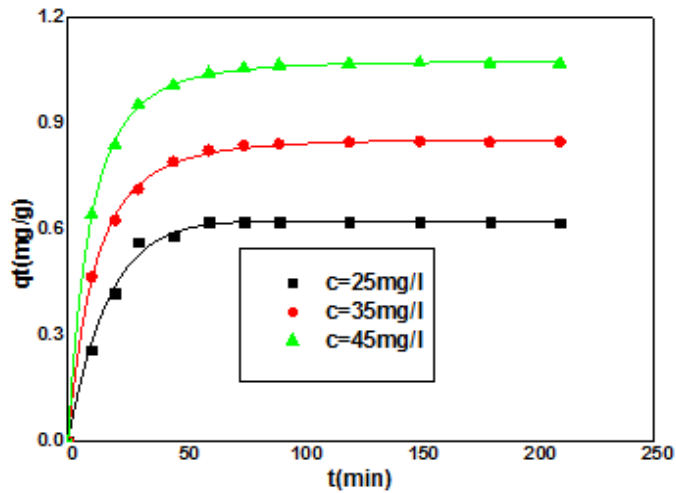


Figure III.47. Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations.

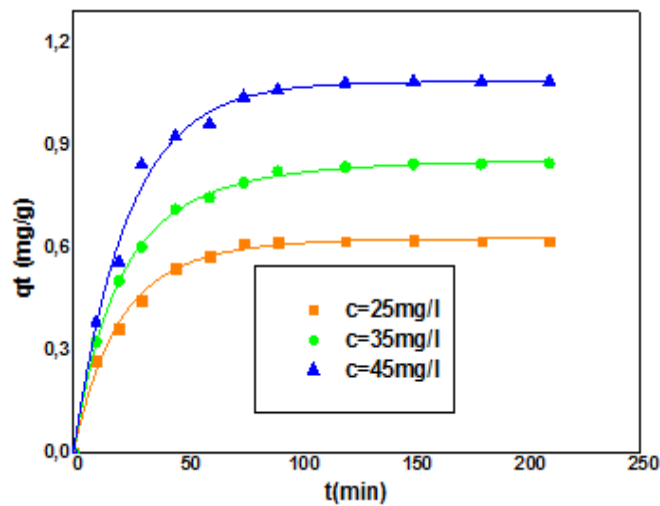


Figure III.48. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations.

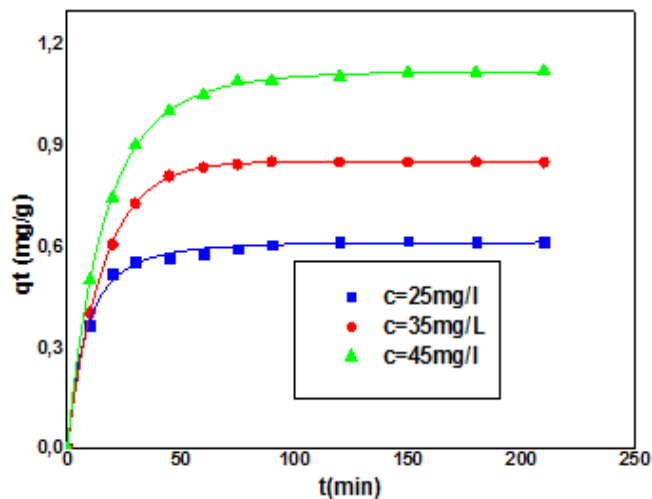


Figure III. 49. Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle de l'ordre général à différentes concentrations.

**Tableau III.11.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption de l'ordre général des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.

Adsorbat	Concentration (mg/l)	Paramètres de la cinétique de l'ordre Général							
		qe(exp) (mg.g <sup>-1</sup> )	k <sub>N</sub> (min <sup>-1</sup> .(g/mg) <sup>n-1</sup> )	n	qe(cal) (mg.g <sup>-1</sup> )	RSS	χ <sub>red</sub> <sup>2</sup>	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d'indigo	25	0,6200	0,0553	0,9172	0,6222	0,0022	2,5395 x 10 <sup>-4</sup>	0,0159	0,9934
	35	0,8461	0,0897	1,3151	0,8535	6,16 x 10 <sup>-4</sup>	6,8478 x 10 <sup>-5</sup>	0,00820	0,9989
	45	1,0683	0,101	1,3472	1,0743	3,60 x 10 <sup>-4</sup>	4,0000 x 10 <sup>-5</sup>	0,00630	0,9995
Vert brillant	25	0.6133	0.1482	1.4488	0.6173	0,0014	1,62 x 10 <sup>-4</sup>	0.0127	0.9949
	35	0,8498	0,0621	0,9748	0,8495	1,048 x 10 <sup>-4</sup>	1,1651 x 10 <sup>-5</sup>	0,0034	0,9998
	45	1,1159	0,0602	1,1755	1,1182	2,97 x 10 <sup>-4</sup>	2,9755 x 10 <sup>-5</sup>	0,00540	0,9997
Erythrosine	25	0.6218	0,0533	1,1469	0,6298	0,0010	2,2600 x 10 <sup>-4</sup>	0,0156	0,9940
	35	0,8478	0,0521	1,2970	0,8624	5,39 x 10 <sup>-4</sup>	5,9972 x 10 <sup>-5</sup>	0,00770	0,9991
	45	1,0895	0,0420	1,0057	1,09	0,0093	0,00104	0,0322	0,9915

### III.11.5. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour vérifier et décrire la chimisorption lors d'une adsorption. Ce modèle s'exprime selon l'équation dite équation d'Elovich, qui est donnée par l'expression suivante [104]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{III.16})$$

Les figures III.50, III.51 et III.52, et le tableau III.12 regroupent les résultats obtenus à partir de ce modèle. Les coefficients de déterminations ajustés consignés dans le tableau III.12 sont mauvais et les fonctions d'erreurs sont élevées par rapport aux autres modèles. Ceci confirme que le modèle d'Elovich n'est pas adéquat pour la description des cinétiques d'adsorption des colorants étudiés.

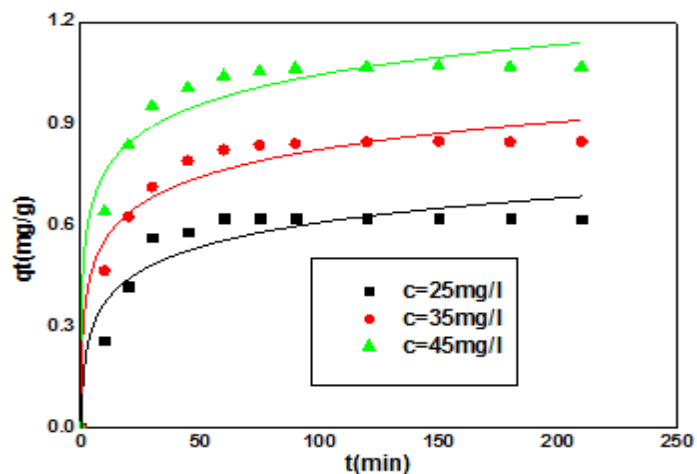


Figure III. 50. Modélisation de la cinétique d'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations.

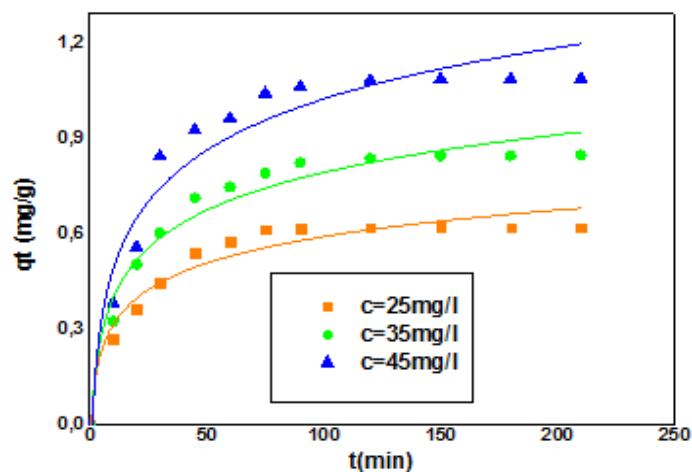


Figure III. 51. Modélisation de la cinétique d'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations.

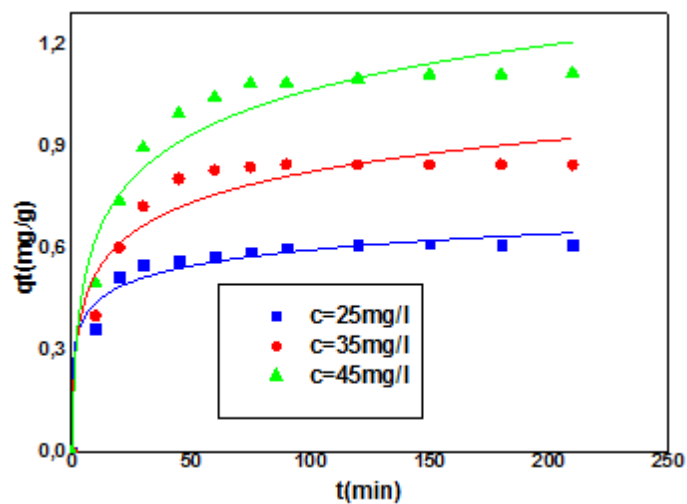


Figure III.52. Modélisation de la cinétique d'adsorption de vert brillant sur le charbon actif pour le modèle d'Elovich à différentes concentrations.

**Tableau III.12.** Les résultats de la modélisation et les fonctions d'erreur de la cinétique d'adsorption d'Elovich des colorants par le charbon actif à différentes concentrations.

Adsorbat	Concentration (mg/l)	Paramètres de la cinétique d'Elovich					
		$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	RSS	$\chi^2_{red}$	SD	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
Carmin d'indigo	25	0,3533	9,6200	0,0366	0,0036	0,0605	0,9051
	35	1,2887	8,5125	0,0257	0,0025	0,050	0,9593
	45	4,7144	7,8762	0,0350	0,0035	0,059	0,9642
Vert brillant	25	3.688	14.310	0.00102	0.00103	0.032	0.9678
	35	0,6881	7,5526	0,0449	0,0044	0,0663	0,9340
	45	0,5026	5,2068	0,0552	0,0055	0,0741	0,9526
Erythrosine	25	0,1634	8,2859	0,0177	0,0017	0.0421	0,9532
	35	0,1755	5,8212	0,0235	0,00235	0,0484	0,9664
	45	0,18925	4,2787	0,0707	0,00707	0,840	0,9426

### III.11.6. Diffusion intraparticulaire

Le modèle de Weber et Morris est appliqué pour étudier la diffusivité des colorants à travers les particules du charbon actif. Ce modèle a pour but de tester l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption et vérifier également si la diffusion dans les pores est la seule étape qui détermine la vitesse du processus. Ce modèle est représenté par l'équation suivant [105]:

$$q_t = K_{id}t^{1/2} + C \quad (III.17)$$

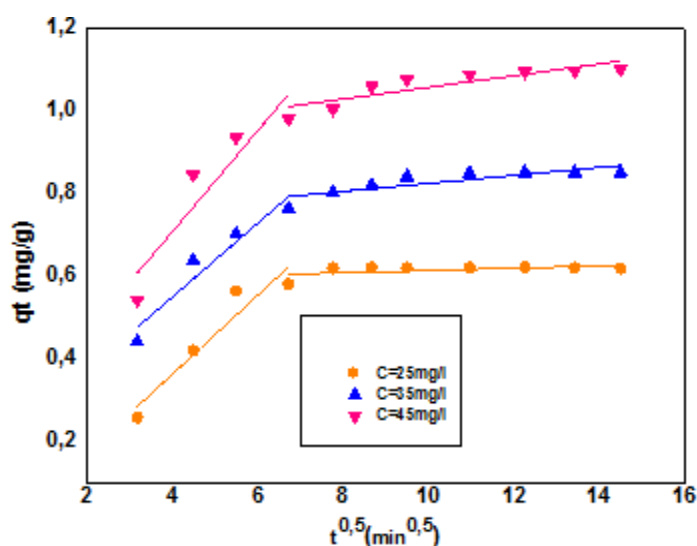
Les constantes  $k_{id}$  et  $C$  sont déduites à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation précédente. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.53, III.54 et III.55 et les constantes du modèle sont récapitulées dans les tableaux III.13, III.14 et III.15. Au regard de ces résultats, nous remarquons que toutes les courbes de la fonction  $q_e = f(t^{0.5})$  ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion des colorants dans les pores du charbon n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption, et qu'il y a combinaison de

deux étapes différentes comme en témoigne la double linéarité des courbes. Donc, la vitesse de la cinétique d'adsorption ou le taux de transfert de la masse de l'adsorbat varie d'une étape à l'autre [106, 107].

On doit signaler que, les valeurs de la constante de vitesse de diffusion  $K_d$  dans la première étape sont plus élevées que celles dans la deuxième étape, ceci montre la rapidité de la première étape de la cinétique de diffusion des colorants. La première étape représente la diffusion des colorants sur la surface externe de l'adsorbant, tandis que la deuxième étape traduit la diffusion des molécules de colorants à travers les pores internes au sein des particules du charbon actif qui est plutôt une étape lente. [108-110]

Les valeurs de la constante  $C$  contiennent des informations relatives à l'épaisseur de la couche limite et elle augmente de la première étape à la deuxième étape avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants. Cela pourrait être dû à l'effet de la couche limite [111]. Selon Ahmad et al., l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite engendre une diminution de transfert de matière par la surface externe qui augmente la probabilité d'un transfert de matière dans les pores interne [112].

Plusieurs travaux cités dans la littérature ont confirmé l'existence de la diffusion intraparticulaire dans l'adsorption des colorants sur les charbons actifs [113-116].



**Figure III. 53.** Courbe de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de carmin d'indigo sur le charbon actif à différentes concentrations ( $T=20^\circ\text{C}$ ,  $v=200 \text{ tr/min}$ ,  $m=1 \text{ g}$ ,  $V=25 \text{ ml}$ ).

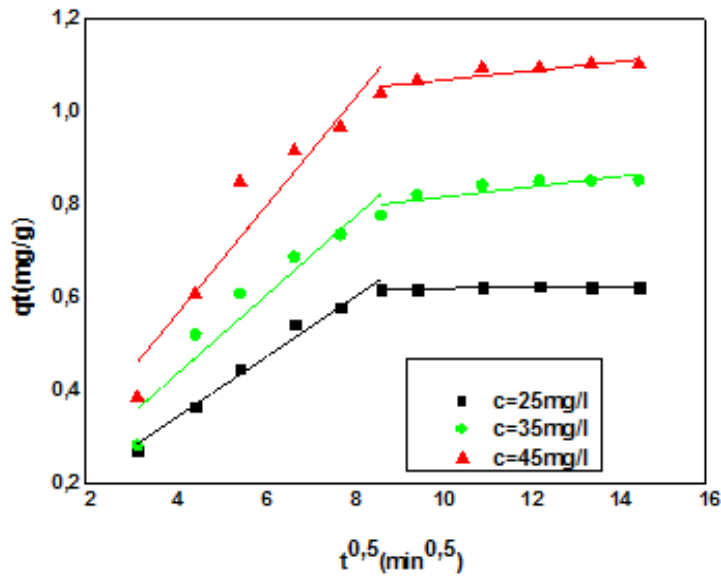


Figure III. 54. Courbes de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'érythrosine sur le charbon actif à différents concentrations (T=20°C, v=200tr/min, m=1g, V=25ml).

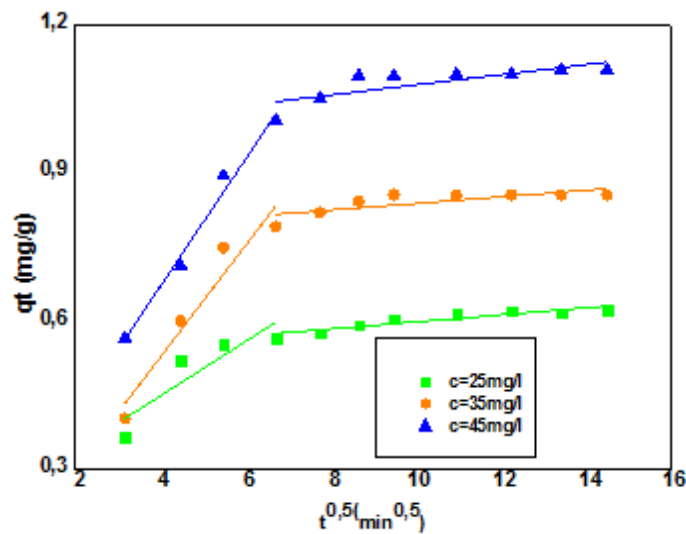


Figure III. 55. Courbes de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de vert brillant sur le charbon actif à différents concentrations (T=20°C, v=200tr/min, m=1g, V=25ml).

Tableau III.13. Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de carmin d'indigo par le charbon actif à différents concentrations.

Concentration initiale (mg/l)	1 <sup>ere</sup> étape			2 <sup>eme</sup> étape		
	$K_{d1}$ (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	$R^2_{adj}$	$K_{d2}$ (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	$R^2_{adj}$
25	0,0890	0,0168	0,8647	0,00271	0,5861	0,5357
35	0,0952	0,1944	0,8847	0,00965	0,7266	0,6701
45	0,1218	0,2209	0,7979	0,0141	0,9142	0,6990

**Tableau III.14.** Paramètres cinétiques de modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de l'érythrosine par le charbon actif à différentes concentrations.

Concentration initiale (mg/l)	1 <sup>ère</sup> étape			2 <sup>ème</sup> étape		
	K <sub>d1</sub> (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	K <sub>d2</sub> (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
25	0,0642	0,0815	0,9767	0,00106	0,6083	0,6989
35	0,0839	0,0943	0,8895	0,00604	0,7691	0,7434
45	0,1153	0,0956	0,8953	0,0099	0,9668	0,7465

**Tableau III.15.** Paramètres cinétiques du modèle de diffusion intraparticulaire pour l'adsorption de vert brillant par le charbon actif à différentes concentrations.

Concentration initiale (mg/l)	1 <sup>ère</sup> étape			2 <sup>ème</sup> étape		
	K <sub>d1</sub> (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>	K <sub>d2</sub> (mg/g min <sup>0,5</sup> )	C	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
25	0,0550	0,0760	0,8971	0,0071	0,5264	0,8354
35	0,1127	0,1561	0,9033	0,0086	0,7706	0,5408
45	0,1285	0,2283	0,9779	0,0102	0,9744	0,5557

### III.12. Etude thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention. A partir des résultats expérimentaux obtenus dans cette partie de ce travail, on a pu calculer ces paramètres à l'aide des relations suivantes [117, 118] :

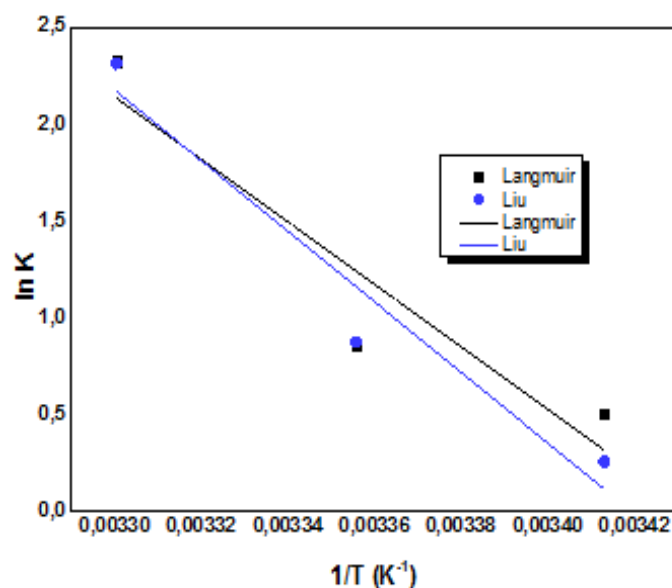
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{III.18})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.19})$$

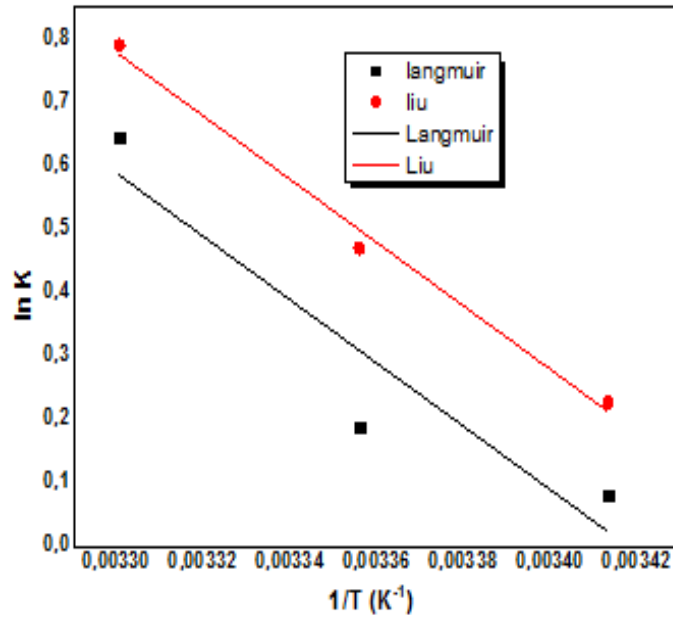
$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III.20})$$

Les constantes d'équilibre K obtenues à partir des isothermes de Langmuir et Liu ont été utilisées pour le calcul des paramètres thermodynamiques.

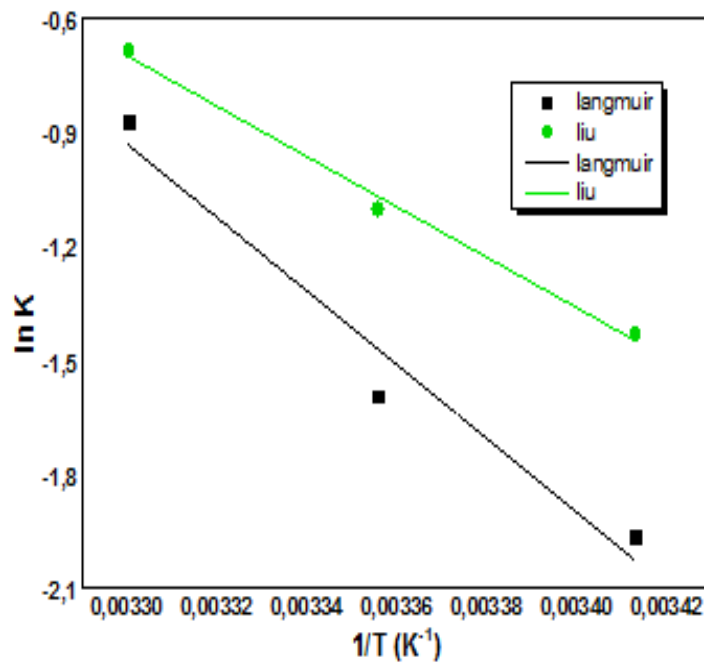
Les chaleurs d'adsorption  $\Delta H^\circ$  et les entropies  $\Delta S^\circ$  d'adsorption des colorants sur le charbon actif ont été déterminées graphiquement en portant  $\ln K$  en fonction de l'inverse de la température. Les figures III.56, III.57 et III.58 et le tableau III.16 regroupent les résultats obtenus. Les valeurs négatives de l'énergie libre dans le cas du carmin d'indigo et l'érythrosine indiquent la faisabilité du processus d'adsorption et de sa nature spontanée [38]. Les valeurs positives de l'énergie libre obtenues avec le vert brillant, montrent clairement que l'adsorption est non-spontanée [119]. On peut également noter, à partir du tableau III.16 que, l'augmentation de la température est accompagnée d'une diminution des valeurs de l'énergie libre, ce qui facilite la diffusion des molécules adsorbées vers les pores internes des particules adsorbants[120]. Les valeurs positives d'enthalpie pour le processus de rétention des colorants viennent confirmer la nature endothermique du processus [121, 122]. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu et que les molécules de colorant adsorbées sur la surface du CAG sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse [123]. Enfin, du point de vue énergie et nature d'adsorption, les valeurs de  $\Delta H^\circ$  peuvent également nous renseigner sur la nature de la rétention des colorants. En effet, il s'agit bien d'une chimisorption puisque  $\Delta H^\circ$  est compris entre 84 et 420 KJ/mol dans le cas du carmin d'indigo par contre dans le cas de l'érythrosine et vert brillant, il s'agit d'une physisorption ( $<84$  KJ/mol) [124, 125].



**Figure III. 56.**Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de carmin d'indigo par le charbon actif.



**Figure III.57.** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de l'érythrosine par le charbon actif.



**Figure III. 58.** Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption de vert brillant par le charbon actif.

**Tableau III.16.** Paramètres thermodynamique de l'adsorption des colorants par le charbon actif.

<b>Carmin d'indigo</b>						
<b>T(K)</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>
<b>Isotherme</b>	<b>Langmuir</b>			<b>Liu</b>		
$\Delta S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	460.00			518.15		
$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	134.00			151.54		
$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	-1.22	-2.14	-5.85	-0.620	-2.16	-5.83
$R^2_{adj}$	0,772			0,8897		
<b>Erythrosine</b>						
<b>T(K)</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>
<b>Isotherme</b>	<b>Langmuir</b>			<b>Liu</b>		
$\Delta S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	141 .581			143 .263		
$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	41.428			41.459		
$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	-0.19	-0.47	-1.62	-0.55	-1.16	-1.98
$R^2_{adj}$	0,7613			0,9846		
<b>Vert brillant</b>						
<b>T(K)</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>	<b>293</b>	<b>298</b>	<b>303</b>
<b>Isotherme</b>	<b>Langmuir</b>			<b>Liu</b>		
$\Delta S^0$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	257.607			175.526		
$\Delta H^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	80.409			54.955		
$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )	4.78	3.94	2.19	3.49	2.73	1.72
$R^2_{adj}$	0,9258			0,9879		

---

## ***Références Bibliographiques***

---

## *Références bibliographiques*

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
- [2] K. Jayaraman, Adsorption and Wetting in Model Mesoporous Silicas and in Complex Metal Oxide Catalysts, (2017).
- [3] P. Atheba, G.K. Gbassi, B. Dongui, D. Bamba, F.S. Yolou, A. Trokourey, Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco, *Les technologies de laboratoire* 8 (2014).
- [4] J. Miyamoto, H. Kanoh, K. Kaneko, Pore structures and adsorption characteristics of activated carbon fibers having both micro-and mesopores, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry* 50 (2005) 1.
- [5] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $H_3PO_4$  activation, *Carbon* 36 (1998) 1085-1097.
- [6] R. Baccar, M. Sarrà, J. Bouzid, M. Feki, P. Blánquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, *Chemical engineering journal* 211 (2012) 310-317.
- [7] C. Moreno-Castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42 (2004) 83-94.
- [8] A.H. Gemeay, E.F. Aboelfetoh, R.G. El-Sharkawy, Immobilization of green synthesized silver nanoparticles onto amino-functionalized silica and their application for indigo carmine dye removal, *Water, Air, & Soil Pollution* 229 (2018) 16.
- [9] V. Bernal, A. Erto, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Effect of solution pH on the adsorption of paracetamol on chemically modified activated carbons, *Molecules* 22 (2017) 1032.
- [10] A. Khalfoui, Etude expérimentale de l'élimination de polluants organique et Inorganique par adsorption sur des matériaux naturels: Application aux peaux d'orange et de banane, Thèse de Doctorat, Constantine, (2012).
- [11] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M. Tascón, Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin, *Carbon* 43 (2005) 2857-2868.

- [12] A. Kumar, H.M. Jena, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with  $H_3PO_4$ , *Results in Physics* 6 (2016) 651-658.
- [13] L. Carmen Apostol, C. Ghinea, M. Alves, M. Gavrilescu, Removal of Erythrosine B dye from water effluents using crop waste pumpkin seed hulls as adsorbent, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 22585-22608.
- [14] M.S.U. Rehman, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid, M.F. Nazar, M. Danish, J.-I. Han, Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay, *Chemical engineering journal* 228 (2013) 54-62.
- [15] G. Enaïme, K. Ennaciri, A. Ounas, A. Baçaoui, M. Seffen, T. Selmi, A. Yaacoubi, Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: application to Indigo carmine adsorption, *J. Mater. Environ. Sci* 8 (2017) 4125-4137.
- [16] R.K. Gautam, P.K. Gautam, M. Chattopadhyaya, J. Pandey, Adsorption of alizarin red s onto biosorbent of lantana camara: kinetic, equilibrium modeling and thermodynamic studies, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences* 84 (2014) 495-504
- [17] M. Fatiha, B. Belkacem, Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using natural clay, *J. Mater. Environ. Sci* 7 (2016) 285-292.
- [18] A. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi, *Journal of Water Science* 23 (2010) 375-388.
- [19] W.-T. Tsai, H.-C. Hsu, T.-Y. Su, K.-Y. Lin, C.-M. Lin, T.-H. Dai, The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 1056-1062.
- [20] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. Lhadi, M. Bensitel, Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium, *Journal of Materials and Environmental Science* 5 (2014) 1927-1939.
- [21] E. Unuabonah, K. Adebawale, B. Olu-Owolabi, L. Yang, L. Kong, Adsorption of Pb (II) and Cd (II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified kaolinite clay: equilibrium and thermodynamic studies, *Hydrometallurgy* 93 (2008) 1-9.

- [22] B.I. Olu-Owolabi, P.N. Diagboya, W.C. Ebaddan, Mechanism of Pb<sup>2+</sup> removal from aqueous solution using a nonliving moss biomass, *Chemical engineering journal* 195 (2012) 270-275.
- [23] M. Anbia, S. Amirmahmoodi, Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, *Arabian Journal of Chemistry* 9 (2016) S319-S325.
- [24] H. Chaudhuri, S. Dash, A. Sarkar, SBA-15 functionalised with high loading of amino or carboxylate groups as selective adsorbent for enhanced removal of toxic dyes from aqueous solution, *New Journal of Chemistry* 40 (2016) 3622-3634.
- [25] K. Kuśmierk, A. Świątkowski, The influence of different agitation techniques on the adsorption kinetics of 4-chlorophenol on granular activated carbon, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 116 (2015) 261-271.
- [26] M. Prashanthi, R. Sundaram, A. Jeyaseelan, T. Kaliannan, *Bioremediation and sustainable technologies for cleaner environment*, Springer (2017).
- [27] B. Fil, M. Yilmaz, S. Bayar, M. Elkoca, Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 171-182.
- [28] X.-P. Luo, S.-Y. Fu, Y.-M. Du, J.-Z. Guo, B. Li, Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101, *Microporous and Mesoporous Materials* 237 (2017) 268-274.
- [29] Ö. Demirbaş, Y. Turhan, M. Alkan, Thermodynamics and kinetics of adsorption of a cationic dye onto sepiolite, *Desalination and Water Treatment* 54 (2015) 707-714.
- [30] B. Dash, *Competitive Adsorption of dyes (congo red, methylene blue, malachite green) on Activated Carbon*, National Institute of Technology, India, (2010).
- [31] M. Özacar, İ.A. Şengil, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions by calcined alunite and granular activated carbon, *Adsorption* 8 (2002) 301-308.
- [32] A.S. Özcan, A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 39-46.
- [33] M.H. Isa, L.S. Lang, F.A. Asaari, H.A. Aziz, N.A. Ramli, J.P.A. Dhas, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash, *Dyes and Pigments* 74 (2007) 446-453.
- [34] Q.-Y. Yue, Q. Li, B.-Y. Gao, A.-J. Yuan, Y. Wang, Formation and characteristics of cationic-polymer/bentonite complexes as adsorbents for dyes, *Applied Clay Science* 35 (2007) 268-275.

- [35] M. El Haddad, R. Slimani, R. Mamouni, S. ElAntri, S. Lazar, Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 14 (2013) 51-59.
- [36] M.P. Tavlieva, S.D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash, *Journal of Colloid and Interface Science* 409 (2013) 112-122.
- [37] G. Crini, Badot, PM, Guibal, E, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, *Presses universitaires de Franche-Comté* (2009).
- [38] S. Banerjee, M. Chattopadhyaya, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S1629-S1638.
- [39] R. Gottipati, Preparation and characterization of microporous activated carbon from biomass and its application in the removal of chromium (VI) from aqueous phase, *Thèse de Doctorat, Inde*, (2012).
- [40] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, *Thèse de Doctorat Strasbourg*, (2011).
- [41] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Journal of Hazardous materials* 147 (2007) 381-394.
- [42] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more than two parameters, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 401-411.
- [43] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 348-356.
- [44] S. Chen, J. Zhang, C. Zhang, Q. Yue, Y. Li, C. Li, Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*, *Desalination* 252 (2010) 149-156.
- [45] J. Rahchamani, H.Z. Mousavi, M. Behzad, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies, *Desalination* 267 (2011) 256-260.

- [46] Z.L. Yaneva, N.V. Georgieva, Insights into Congo Red Adsorption on Agro-Industrial Materials- Spectral, Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, Dynamic and Desorption Studies. A Review, *International Review of Chemical Engineering* 4 (2012) 127-146.
- [47] M. Belhachemi, F. Addoun, Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons, *Applied Water Science* 1 (2011) 111-117.
- [48] N. Benderdouche, B. Bestani, M. Hamzaoui, The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon, (2018).
- [49] B. Nagy, C. Mânzatu, A. Măicăneanu, C. Indolean, L. Barbu-Tudoran, C. Majdik, Linear and nonlinear regression analysis for heavy metals removal using *Agaricus bisporus* macrofungus, *Arabian Journal of Chemistry* 10 (2017) S3569-S3579.
- [50] S. Parimal, M. Prasad, U. Bhaskar, Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and nonlinear methods, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010) 2882-2888.
- [51] J. Sreńscek-Nazzal, U. Narkiewicz, A.W. Morawski, R.J. Wróbel, B. Michalkiewicz, Comparison of optimized isotherm models and error functions for carbon dioxide adsorption on activated carbon, *Journal of Chemical & Engineering Data* 60 (2015) 3148-3158.
- [52] B. Boulinguez, P. Le Cloirec, D. Wolbert, Revisiting the Determination of Langmuir Parameters- Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon, *Langmuir* 24 (2008) 6420-6424.
- [53] L. Largitte, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *Chemical Engineering Research and Design* 109 (2016) 495-504.
- [54] K.V. Kumar, S. Sivanesan, Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods, *Journal of Hazardous Materials* 136 (2006) 721-726.
- [55] N.K. Cheikh, Adsorption de Cu (II) par le sable de Martil: Études des paramètres influençant la réaction d'adsorption et modélisation, Thèse de Doctorat, Tanger, (2016).
- [56] S. Bekkouche, Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption du Phénol sur TiO<sub>2</sub> P25, Thèse de Doctorat, Constantine, (2012).
- [57] B. Boulinguez, Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé- Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique, Thèse de Doctorat, Rennes 1, (2010).

- [58] F.M. Machado, C.P. Bergmann, T.H. Fernandes, E.C. Lima, B. Royer, T. Calvete, S.B. Fagan, Adsorption of Reactive Red M-2BE dye from water solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of hazardous materials* 192 (2011) 1122-1131.
- [59] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Journal of Chemistry* (2017).
- [60] A. Syafiuddin, S. Salmiati, J. Jonbi, M.A. Fulazzaky, Application of the kinetic and isotherm models for better understanding of the behaviors of silver nanoparticles adsorption onto different adsorbents, *Journal of environmental management* 218 (2018) 59-70.
- [61] C.P. Bergmann, F.M. Machado, Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications, Springer(2015).
- [62] J. Acharya, J. Sahu, C. Mohanty, B. Meikap, Removal of lead (II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) 249-262.
- [63] A. Jyotikusum, J. Sahu, B. Sahoo, C. Mohanty, B. Meikap, Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 25-39.
- [64] H. Panda, N. Tiadi, M. Mohanty, C. Mohanty, Studies on adsorption behavior of an industrial waste for removal of chromium from aqueous solution, *south african journal of chemical engineering* 23 (2017) 132-138.
- [65] N.M. Mahmoodi, M. Arami, Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater, *Journal of Applied Polymer Science* 109 (2008) 4043-4048.
- [66] Z. Zhang, Z. Zhang, Y. Fernández, J. Menéndez, H. Niu, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2569-2576.
- [67] A. Wasti, M. Ali Awan, Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina, *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences* 20 (2016) 26-31.
- [68] B. Doczekalska, K. Kuśmierk, A. Świątkowski, M. Bartkowiak, Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid onto activated carbons derived from various lignocellulosic materials, *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 53 (2018) 290-297.

- [69] Y. Zhang, F. Yu, W. Cheng, J. Wang, J. Ma, Adsorption equilibrium and kinetics of the removal of ammoniacal nitrogen by zeolite X/activated carbon composite synthesized from elutriate, *Journal of Chemistry* (2017).
- [70] L. Fan, C. Luo, M. Sun, X. Li, F. Lu, H. Qiu, Preparation of novel magnetic chitosan/graphene oxide composite as effective adsorbents toward methylene blue, *Bioresource technology* 114 (2012) 703-706.
- [71] S. Chakraborty, S. Chowdhury, P.D. Saha, Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk, *Carbohydrate Polymers* 86 (2011) 1533-1541.
- [72] Y. Li, Q. Du, T. Liu, J. Sun, Y. Jiao, Y. Xia, L. Xia, Z. Wang, W. Zhang, K. Wang, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene, *Materials Research Bulletin* 47 (2012) 1898-1904.
- [73] D.C.d. Santos, M.A. Adebayo, E.C. Lima, S.F. Pereira, R. Cataluña, C. Saucier, P.S. Thue, F.M. Machado, Application of carbon composite adsorbents prepared from coffee waste and clay for the removal of reactive dyes from aqueous solutions, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 26 (2015) 924-938.
- [74] N.F. Cardoso, E.C. Lima, B. Royer, M.V. Bach, G.L. Dotto, L.A. Pinto, T. Calvete, Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *Journal of hazardous materials* 241 (2012) 146-153.
- [75] F.M. Machado, C.P. Bergmann, E.C. Lima, M.A. Adebayo, S.B. Fagan, Adsorption of a textile dye from aqueous solutions by carbon nanotubes, *Materials Research* 17 (2014) 153-160.
- [76] N. Kumara, N. Hamdan, M.I. Petra, K.U. Tennakoon, P. Ekanayake, Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) pulp onto TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *Journal of Chemistry* (2014).
- [77] A.A. Babaei, S.N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A. Ramazanpour Esfahani, B. Kakavandi, Experimental and modeling study on adsorption of cationic methylene blue dye onto mesoporous biochars prepared from agrowaste, *Desalination and Water Treatment* 57 (2016) 27199-27212.
- [78] D.D. Milenković, M.M. Milosavljević, A.D. Marinković, V.R. Đokić, J.Z. Mitrović, A.L. Bojić, Removal of copper (II) ion from aqueous solution by high-porosity activated carbon, *Water SA* 39 (2013) 515-522.

- [79] A. Alhujaily, H. Yu, X. Zhang, F. Ma, Highly Efficient and Sustainable Spent Mushroom Waste Adsorbent Based on Surfactant Modification for the Removal of Toxic Dyes, *International journal of environmental research and public health* 15 (2018) 1421.
- [80] A. Khan, R. Ataullah, A. Al-Haddad, Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *Journal of colloid and interface science* 194 (1997) 154-165.
- [81] G.Z. Kyzas, *Green Adsorbents*, Bentham Science Publishers (2015).
- [82] T. de Carvalho, D. Fungaro, C. Magdalena, P. Cunico, Adsorption of indigo carmine from aqueous solution using coal fly ash and zeolite from fly ash, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 289 (2011) 617-626.
- [83] P. Wagh, V. Shrivastava, Removal of Indigo Carmine Dye by Using Palm Wood Cellulose Activated Carbon in Aqueous Solution: A Kinetic and Equilibrium Study, *International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science*. 4 (2015) 106-114.
- [84] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi, F. Shojaipour, M. Soylak, M. Purkait, A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination* 281 (2011) 226-233.
- [85] R. Rehman, T. Mahmud, M. Irum, Brilliant green dye elimination from water using *Psidium guajava* leaves and *Solanum tuberosum* peels as adsorbents in environmentally benign way, *Journal of Chemistry* (2015).
- [86] A. Tabara, C. Yamane, M. Abe, M. Seguchi, Adsorption of xanthene food additive dyes to cellulose granules, *Cellulose* 18 (2011) 45-55.
- [87] M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Kinetics of nitrates adsorption on Amberlite IRA 400 resin, *Desalination* 206 (2007) 560-567.
- [88] I. Fatimah, Preparation, characterization and physicochemical study of 3-amino propyl trimethoxy silane-modified kaolinite for Pb (II) adsorption, *Journal of King Saud University-Science* 30 (2018) 250-257.
- [89] J. De Clercq, Removal of mercury from aqueous solutions by adsorption on a new ultra stable mesoporous adsorbent and on a commercial ion exchange resin, *International Journal of Industrial Chemistry* 3 (2012) 1.
- [90] M. Irani, M. Amjadi, M.A. Mousavian, Comparative study of lead sorption onto natural perlite, dolomite and diatomite, *Chemical Engineering Journal* 178 (2011) 317-323.
- [91] J. Lin, L. Wang, Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by

activated carbon, *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 3 (2009) 320-324.

[92] E.C. Lopes, F.S. dos Anjos, E.F. Vieira, A.R. Cestari, An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg (II) with thin chitosan membranes, *Journal of Colloid and Interface Science* 263 (2003) 542-547.

[93] A.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva, V.C. Almeida, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 722-730.

[94] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, S.L. Dias, F.A. Pavan, Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Chemical Engineering Journal* 155 (2009) 627-636.

[95] T. Calvete, E.C. Lima, N.F. Cardoso, J.C. Vaghetti, S.L. Dias, F.A. Pavan, Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Journal of environmental management* 91 (2010) 1695-1706.

[96] E.C. Lima, B. Royer, J.C. Vaghetti, N.M. Simon, B.M. da Cunha, F.A. Pavan, E.V. Benvenuti, R. Cataluña-Veses, C. Airoidi, Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium study, *Journal of hazardous materials* 155 (2008) 536-550.

[97] C.E. Zubieta, P.V. Messina, C. Luengo, M. Dennehy, O. Pieroni, P.C. Schulz, Reactive dyes remotion by porous TiO<sub>2</sub>-chitosan materials, *Journal of Hazardous materials* 152 (2008) 765-777.

[98] B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, V.S. Ruiz, T.R. Macedo, C. Airoidi, Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 336 (2009) 398-405.

[99] M.A. Adebayo, L.D. Prola, E.C. Lima, M. Puchana-Rosero, R. Cataluna, C. Saucier, C.S. Umpierrez, J.C. Vaghetti, L.G. da Silva, R. Ruggiero, Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese, *Journal of hazardous materials* 268 (2014) 43-50.

[100] L.D. Prola, F.M. Machado, C.P. Bergmann, F.E. de Souza, C.R. Gally, E.C. Lima, M.A. Adebayo, S.L. Dias, T. Calvete, Adsorption of Direct Blue 53 dye from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes and activated carbon, *Journal of environmental management* 130 (2013) 166-175.

- [101] W.S. Alencar, E.C. Lima, B. Royer, B.D. dos Santos, T. Calvete, E.A. da Silva, C.N. Alves, Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye Procion Blue MX-R from aqueous solution, *Separation Science and Technology* 47 (2012) 513-526.
- [102] L.D. Prola, E. Acayanka, E.C. Lima, C.S. Umpierrez, J.C. Vaghetti, W.O. Santos, S. Laminsi, P.T. Djifon, Comparison of *Jatropha curcas* shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution, *Industrial Crops and Products* 46 (2013) 328-340.
- [103] D.C. dos Santos, M.A. Adebayo, S.d.F.P. Pereira, L.D.T. Prola, R. Cataluña, E.C. Lima, C. Saucier, C.R. Gally, F.M. Machado, New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Korean Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 1470-1479.
- [104] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 473-482.
- [105] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89 (1963) 31-60.
- [106] Y. Kan, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation, *RSC Advances* 5 (2015) 105943-105951.
- [107] L. Deng, Z. Shi, Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution, *Journal of Alloys and Compounds* 637 (2015) 188-196.
- [108] Z. Khademi, B. Ramavandi, M.T. Ghaneian, The behaviors and characteristics of a mesoporous activated carbon prepared from *Tamarix hispida* for Zn (II) adsorption from wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 2057-2067.
- [109] A. Ouakouak, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, Thèse de Doctorat, Biskra, (2017).
- [110] Z.B. Bouabidi, M.H. El-Naas, D. Cortes, G. McKay, Steel-Making dust as a potential adsorbent for the removal of lead (II) from an aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 837-844.
- [111] S. Bousba, Préparation et caractérisation des adsorbants a base de boue résiduaire pour l'élimination des polluants organiques de l'eau, Thèse de Doctorat, Constantine, (2015).

- [112] M.A. Ahmad, N.A.A. Puad, O.S. Bello, Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation, *Water Resources and industry* 6 (2014) 18-35.
- [113] F. Hayeeye, M. Sattar, W. Chinpa, O. Sirichote, Kinetics and thermodynamics of Rhodamine B adsorption by gelatin/activated carbon composite beads, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 513 (2017) 259-266.
- [114] N. Kannan, M.M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and pigments* 51 (2001) 25-40.
- [115] E. Demirbas, M. Kobya, E. Senturk, T. Ozkan, Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes, *Water Sa* 30 (2004) 533-539.
- [116] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of hazardous materials* 154 (2008) 337-346.
- [117] G.Z. Kyzas, N.K. Lazaridis, M. Kostoglou, Adsorption/desorption of a dye by a chitosan derivative: experiments and phenomenological modeling, *Chemical Engineering Journal* 248 (2014) 327-336.
- [118] R. Gopinathan, A. Bhowal, C. Garlapati, Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations, *The Journal of Chemical Thermodynamics* 107 (2017) 182-188.
- [119] L. Xu, X. Zheng, H. Cui, Z. Zhu, J. Liang, J. Zhou, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on the adsorption of cadmium from aqueous solution by modified biomass ash, *Bioinorganic chemistry and applications* (2017).
- [120] Y. Kismir, A.Z. Aroguz, Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud, *Chemical Engineering Journal* 172 (2011) 199-206.
- [121] L. Borah, M. Goswami, P. Phukan, Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (2015) 1018-1028.
- [122] K.A. El-Rahman, A. El-Kamash, M. El-Sourougy, N. Abdel-Moniem, Thermodynamic modeling for the removal of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions from aqueous waste solutions using zeolite A, *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 268 (2006) 221-230.
- [123] N.M. Mahmoodi, B. Hayati, M. Arami, C. Lan, Adsorption of textile dyes on pine cone from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Desalination* 268 (2011) 117-125.

[124] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber, G. Morvan, Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters, *Desalination* 275 (2011) 74-81.

[125] S. Faust, O. Aly, *Adsorption Processes for Water Treatment*, Butterworth publishers (1987).

---

## ***Conclusion Générale***

---

---

## Conclusion Générale

---

Cette présente étude avait pour objectif principal l'utilisation d'un charbon actif en grain (CAG) dans l'adsorption des colorants, carmin d'indigo, l'érythrosine et le vert brillant. Ces colorants reconnus comme potentiellement toxiques, sont présents dans les rejets industriels. Les résultats de cette étude nous ont permis de conclure :

### A. Pour le charbon actif en grain (CAG)

- ✓ La mesure de la surface spécifique par la méthode BET a montré que, le CAG présente une structure mésoporeuse très importante avec une grande surface spécifique.
- ✓ Les images de MEB montrent une surface hétérogène, irrégulière et poreuse.
- ✓ L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a montré la présence de nombreuses bandes d'absorption qui reflètent les fonctions chimiques de surface du CAG.
- ✓ Les mesures du pH en solution et du  $pH_{PZC}$  ont montré que le CAG est de nature basique. Cette constatation est confirmée par méthode de Boehm qui met en évidence des groupements basiques à la surface du CAG.

### B. Pour les colorants

- ✓ Les essais d'adsorption des colorants carmin d'indigo, l'érythrosine et le vert brillant en mode batch nous ont permis de constater que la capacité d'adsorption est influencée par la concentration initiale en colorant, le temps de contact, la masse de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH de la solution et la température.
- ✓ Les isothermes obtenues à différentes températures sont du type L, ce qui signifie qu'il n'y a pas une forte compétition entre le solvant (eau) et le colorant pour occuper les sites de sorption.
- ✓ Les résultats obtenus par la modélisation non-linéaire des isothermes expérimentales d'adsorption, montrent que le modèle à trois paramètres de Liu décrit bien nos résultats expérimentaux.
- ✓ L'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle d'Avrami est le modèle le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption pour les deux

colorants carmin d'indigo et l'érythrosine. Par contre, dans le cas du vert brillant, le phénomène d'adsorption est mieux décrit par le model appelé ordre général.

- ✓ Le modèle de Weber et Morris a indiqué que la diffusion intraparticulaire s'effectue en deux étapes différentes.
- ✓ L'étude thermodynamique indique que le processus de sorption de l'érythrosine et le carmin d'indigo est spontané et endothermique ( $\Delta G^\circ < 0$ ,  $\Delta H^\circ > 0$ ). En revanche, les valeurs positives de l'énergie libre dans le cas de vert brillant ( $\Delta G^\circ > 0$ ) sont signes d'un processus d'adsorption non-spontané.
- ✓ Les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) montrent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide pour les trois colorants étudiés.
- ✓ Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont inférieures à 84 KJ/mol pour les deux colorants vert brillant et l'érythrosine, donc, il s'agit bien d'une physisorption. Par contre, dans le cas de carmin d'indigo cette valeur est supérieure à 84 KJ/mol, donc il s'agit d'une chimisorption.

Les résultats de ce travail constituent les bases d'un travail à poursuivre et à améliorer dans la perspective de régénérer l'adsorbant utilisé dans l'élimination des colorants.

## Résumé

Les travaux réalisés dans le cadre de cet axe de recherche concernent l'étude de l'adsorption de trois colorants : carmin d'indigo, vert brillant et l'érythrosine sur un charbon actif d'origine végétal. Les différents paramètres tels que, le temps de contact, la concentration initiale des colorants, la vitesse d'agitation, pH initial de la solution, la dose d'adsorbant et la température sont pris en considération au cours de cette étude. Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo-second ordre, Avrami, ordre général, Elovich et la diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle d'Avrami décrit parfaitement les résultats expérimentaux de l'adsorption des deux colorants : carmine d'indigo et l'érythrosine. Par contre, dans le cas du colorant vert brillant le processus d'adsorption suit le modèle appelé ordre général. La diffusion intra-particulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption et s'effectue en deux étapes pour les trois colorants étudiés. En outre, les isothermes de sorption des colorants à différentes températures ont été établies et modélisées par les équations de Langmuir, Freundlich, Liu, Redlich-Peterson et Khan en utilisant la régression non linéaire. Il a été montré que le modèle de Liu donne un meilleur ajustement des données expérimentales par rapport aux autres modèles. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S^\circ$ ) relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) pour les trois colorants, spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ) pour le carmin d'indigo et l'érythrosine, et non-spontanée pour le colorant vert brillant ( $\Delta G^\circ > 0$ ). Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  montrent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide.

**Mots clés :** Adsorption ; charbon actif ; colorants ; cinétique ; isotherme ; régression non linéaire ; thermodynamique.

## Abstract

The works carried out in this research axis relates to the study of adsorption of three dyes: indigo carmine, brilliant green, and erythrosine onto activated carbon of vegetable origin. The effect of various operating parameters, such as contact time, initial concentration of dyes, agitation speed, pH, adsorbent dose and temperature are considered. The kinetic data were modeled at three concentration using the pseudo-first order, pseudo-second order, avrami functional order, general order, elovich and intraparticle diffusion models. Findings results showed that avrami functional order had more conformity compared with the others, for indigo carmine, erythrosine dyes and general order kinetic model for brilliant green dye. The intraparticle diffusion is involved in the adsorption mechanism and takes place in two stages for the three studied dyes. Furthermore, the experimental data at equilibrium were studied at different temperatures through the non-linear regression of Langmuir, Freundlich, Liu, Redlich Peterson and Khan isotherm models. We found that the adsorption process can be favorably agreed by the Liu isotherm compared with the others models. Thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) for the adsorption system indicate that the adsorption process is endothermic ( $\Delta H^\circ > 0$ ), spontaneous process in nature ( $\Delta G^\circ < 0$ ) for indigo carmine, erythrosine and non-spontaneous for brilliant green dye ( $\Delta G^\circ > 0$ ). The positives values of ( $\Delta S^\circ$ ) show an increased disorder at the solid-solution interface during the adsorption.

**Keywords:** Adsorption; Activated carbon; dyes; Isotherm; Kinetic; Non-linear regression; Thermodynamic.

## ملخص

تتعلق الأعمال المنجزة في إطار هذا المحور البحثي بدراسة امتزاز ثلاثة ملونات : القرمزي النيلي ، الأخضر اللامع وإريثروسين على الكربون النشط من أصل نباتي. وقد تمّ الأخذ بعين الاعتبار خلال هذه الدراسة العوامل المختلفة مثل زمن التلامس، التركيز الابتدائي للملون، سرعة التحريك، درجة الحموضة للمحلول، كمية المادة المازة ودرجة الحرارة. تم استخدام النماذج الحركية من الرتبة الأولى الكاذبة والرتبة الثانية الكاذبة، افرامي، الرتبة العامة، الوفيش والتشتت داخل الجسيمات لتحليل النتائج الحركية التي تم الحصول عليها. أظهرت نمذجة حركية الامتزاز أن نموذج افرامي يصف بشكل مثالي البيانات التجريبية لامتزاز القرمزي النيلي وإريثروسين. من ناحية أخرى، في حالة الملون الأخضر اللامع، فإن عملية الامتزاز تتبع نموذج ما يسمى بالرتبة العامة. أما نموذج التشتت داخل الجسيمات فهو يشارك في آلية الامتزاز وينفذ في خطوتين للملونات الثلاثة المدروسة. بالإضافة إلى ذلك، تم نمذجة متساوي درجة حرارة للملونات الثلاثة عند درجات حرارة مختلفة عن طريق معادلات لانجمير وفريندليش وليو وريدليتش-بيترسون و خان باستخدام الانحدار غير الخطي. وقد تبين أن نموذج ليو أكثر تطابقاً مع النتائج التجريبية مقارنة بالنماذج الأخرى. بينت مقادير الديناميكية الحرارية ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) المتعلقة بالنظام المادة المازة/المادة الممتزة، بأن العملية ماصة للحرارة ( $\Delta H^\circ > 0$ ) بالنسبة للملونات الثلاثة، تلقائية بالنسبة لـ القرمزي النيلي وإريثروسين وغير تلقائية بالنسبة للأخضر اللامع. القيم الموجبة لـ  $\Delta S^\circ$  دليل على زيادة في الاضطراب على مستوى السطح البيئي الصلب/سائل.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، الفحم النشط، الملونات، الحركية، متساوي درجة الحرارة، الانحدار غير الخطي، الديناميكا الحرارية.