

Université Mohamed khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique
Référence :...../ 2018

جامعة محمد خيضر- بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم الهندسة المدنية و الري
المرجع:...../ 2018



Mémoire de Master

2^{ème} année

Spécialité : Hydraulique

Option : Hydraulique urbaine

Thème :

**Possibilité d'élimination d'un colorant azoïque par
adsorption sur charbon actif**

Etudiante :

Yaiche tamam souheila

Encadreur :

Pr. GEURGAZI Saâdia

Co-encadreur :

Dr. Ben Ammar Halima esseti

Promotion: Juin 2018

Dédicace

Au nom de Dieu le clément et de fidélité.

Je dédie ce présent mémoire :

A ma chère mère

A mes chers frères.

A mes chères sœurs surtout sabi et amani.

A mon marie Fathi

A ma petite fille Mayar Nour El Djinane Tibani.

A tous les enfants.

A la famille Yaiche Tamam , Ouammane et Tibani.

Tous mes amis

Une dédicace spéciale à ma chère enseignante

Messe Guergazi. S

A Ben A. Halima Esseti

A tous ceux qui me sont chers

Yaiche Tamam Souheila

Remerciements

Le grand merci c'est à Dieu le très haut qui m'a aidé de réaliser ce travail.

Les travaux de recherche de ce mémoire ont été réalisés au laboratoire de recherche en hydraulique souterraine et de surface (LARHYSS), à l'université Mohamed Khider de Biskra. Ce travail n'aurait pu avoir lieu sans l'appui d'un grand nombre de personnes que je vais tacher de remercier ici, en espérant ne pas oublier trop de monde.

Je remercie "Melle Saadia GUERGAZI" professeur à l'université de Mohamed Khider pour sa disponibilité, pour son savoir faire, ses conseils, son guide,

sa tolérance et sa gentillesse. Elle m'a permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions. Sa compétence, sa patience, son enthousiasme et l'attention particulière avec laquelle elle a suivi et dirigé ce travail ont permis son aboutissement à temps. J'ai acquis une méthodologie de travail bien organisée afin de ne pas se tromper de chemin.

Mes remerciements s'adressent également à Melle Ben Ammar Halima Esseti étudiante, doctorante au département d'hydraulique à l'université de Biskra, pour son aide précieuse dans la contribution de la réalisation de ce travail.

Nous remercions vivement les membres du jury pour l'intérêt qu'ils vont porter à ce travail.

Je ne pourrais terminer ces remerciements sans y associer, ma petite famille, mes amis et les autres sous le soutien et les encouragements desquels je n'aurais pu achever ce travail.

À tous ceux qui mon aidés de près ou de loin pour exécuter ce travail.

YAICHE TAMAM SOUHEILA

Résumé

L'objectif de cette étude est de donner une contribution à la connaissance du pouvoir adsorbant des deux charbons actifs commerciales et leur application dans l'élimination par adsorption d'un colorant azoïque très souvent appliqué dans l'industrie textile le Rouge Congo (RC) sur charbon actif en poudre (CAP) et en grains (CAG) , et de tester l'efficacité de ce procédé. Les essais ont montré que, le suivi de l'évolution des rendements d'élimination de colorant RC a enregistré que, le rendement optimal est obtenu pour le charbon actif en poudre est de (94,72%). Tandis que, pour le charbon actif en grain est de (65%). Ces deux optimums sont obtenus pour un temps d'équilibre de 180 minutes pour le CAP et 240 minutes pour le CAG. Le procédé est plus efficace à pH acide, Pour la variation de la teneur initiale du colorant, la décoloration est maximale pour les faibles concentrations du colorant. Néanmoins, la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains a enregistré que l'élimination optimale du colorant est pour 1 g du charbon. L'application du modèle des isotherme de Langmuir et de Freundlich a bien prouvé que la rétention du colorant Rouge Congo sur les deux charbons actifs obéit bien au phénomène d'adsorption.

Mots clés : Adsorption, charbon actif en grain et en poudre, Rouge Congo.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو إبراز مفعول الإدمصاص للفحمين النشيطين التجاريين واستعمالهما في إزالة الصبغ الكونغو الأحمر المستعمل بكثرة في الصناعة النسيجية على الكربون المنشط سواء المسحوق أو الحبيبي، ودراسة مدى فعالية الطريقة المستعملة. أظهرت التجارب أن أفضل مردود لإزالة الملون الكونغو الأحمر بواسطة الكربون المنشط على شكل مسحوق (94.72%) خلافا للكربون على شكل حبيبات و الذي أعطى نتيجة (65%). كلا النتيجتين تم الحصول عليهما في توافق زمني مقدر ب 180 دقيقة بالنسبة للكربون المنشط المسحوق و 240 دقيقة بالنسبة للكربون المنشط الحبيبي. الطريقة ذات فعالية أكبر في وسط حمضي، بالنسبة لتغير التركيز الأولي للصبغ أحمر الكونغو الإزالة العضى كانت عند التراكيز الضعيفة للصبغ. بينما تغير كتلة الكربون النشط المسحوق أو الحبيبي أظهرت أن الإزالة المثلى للصبغ في 1 غ من الكربون النشط. عند تطبيق نموذجي لانقمير و فراندليش أظهرت النتائج أن إمتصاص الصبغ بالكربون النشط أو الحبيبي يتفاعل جيدا بظاهرة الإدمصاص و يتمشى بطريقة مثلى مع النموذجين.

كلمات مفتاحية الإدمصاص، الكربون المنشط الحبيبي و المسحوق، الكونغو الأحمر.

Sommaire

Introduction générale	1
Partie I : Etude bibliographique	
Chapitre I : Généralité sur les colorants	
I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur les colorants	3
I.3. Classification des colorants	4
I.3.1. Classification selon la constitution chimique	4
I.3.1.1. Les colorants azoïques	4
I.3.1.2. Les colorants "indigoïdes"	5
I.3.1.3. Colorants nitrés et nitrosés	5
I.3.1.4. Colorants anthraquinoniques	5
I.3.1.5. Colorants xanthène	6
I.3.1.6. Phtalocyanines	6
I.3.1.7. Colorants triphénylméthanes	6
I.3.2. Classification tinctoriale	7
I.3.2.1. Colorants acides ou anioniques	7
I.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques	7
I.3.2.3. Colorants à mordant	8
I.3.2.4. Colorants directs (ou substantifs)	8
I.3.2.5. Colorants réactifs	9
I.3.2.6. Colorants azoïques	9
I.3.2.7. Colorant Rouge Congo	11
I.4. Utilisation et application des colorants	11
I.5. Toxicité des colorants	12
I.5.1. Danger des rejets textiles	12
I.5.1.1. Les dangers évidents	12
I.5.1.2. Dangers à long terme	13
I.5.1.3. Bio-accumulation	13
I.5.2. Mutagénicité / Carcinogénicité	14
I.6. Conclusion	15

Sommaire

Chapitre II : Théorie sur procédé d'adsorption

II.1. Introduction	16
II.2. Phénomène d'adsorption	16
II.2.1. Adsorption chimique ou physique	17
II.2.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	17
II.2.1.2. L'Adsorption physique (ou physisorption)	17
II.3. Description du mécanisme d'adsorption	18
II.4. Capacité d'adsorption	19
➤ La surface développée ou surface spécifique du matériau	19
➤ La nature de liaison adsorbât-adsorbant	19
➤ Le temps de contact entre le solide et le soluté	20
➤ L'affinité du solide pour la substance en solution	20
➤ La nature de l'adsorbant	20
II.5. Cinétique d'adsorption et modélisation	21
II.5.1. Modèle pseudo-premier ordre	22
II.5.2. Modèle pseudo-second ordre	23
II.5.3. Modèle de diffusion intraparticule	23
II.6. Isothermes d'adsorption	24
II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption	24
II.6.2. Modèle de Langmuir et de Freundlich	26
II.6.2.1. Modèle de Langmuir	26
II.6.2.2. Modèle de Freundlich	28
II.7. Généralités sur le charbon actif	29
II.7.1. Différents types de charbon actif	30
II.7.1.1. Charbon actif en poudre (CAP):	30
II.7.1.2. Charbon actif en granulé (CAG)	31
II.7.1.3. Charbon actif extrudé	31
II.7.2. Utilisations de charbon actif	32
II.8. Travaux réalisés sur l'élimination du Rouge Congo par adsorption	33
II.9. Conclusion	33

Sommaire

Partie II Méthodes et résultats expérimentaux

Chapitre I : Procédure expérimentale

I.1. Introduction	35
I.2. Description du Rouge Congo	35
I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo	36
I.2.2. Préparation des solutions	36
I.4. Essais d'adsorption	38
I.4.1. Les adsorbants	38
I.4.2. Description des essais d'adsorption	38
I.4.3. La cinétique d'adsorption	39
I.4.4. Influence de différents paramètres réactionnels	39
I.4.4.2 Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale	40
I.4.4.1. Effet de la variation du pH	40
❖ La quantité adsorbée	40
❖ Le rendement d'adsorption	41
I.5. Méthodes de dosage des paramètres physicochimiques	41
a) Température :	41
b) pH	41
c) Conductivité	41
d) Dureté totale	41
e) Dureté calcique	41
f) Dosage de chlorures	42
I.6. Conclusion	42

Sommaire

Chapitre II : Possibilités de rétention du Rouge Congo sur charbon actif

II.1. Introduction	43
II.2. Cinétique d'adsorption	43
II.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	46
II.3.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre	46
II.3.2. Modèle cinétique pseudo-second ordre	47
II.3.3. Modèle de diffusion intraparticule	49
II.4. Variation de la teneur initiale du Rouge Congo	51
II.5. Effet de la variation du pH	52
II.6. Effet de la variation de la masse d'adsorbant	55
II.7. Détermination des isothermes d'adsorption	56
II.8. Conclusion	59
Conclusion générale	61
Références bibliographiques	63

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. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques (*Benaissa, 2012*).

Dans l'industrie de textile en particulier, les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore (*Zoughuir et al, 1998*).

Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Ainsi, il est nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement (*Elkassimi et al, 1998*).

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie) (**Pokhel et Viraraghavan, 2004 ; Robinson et al, 2001**).

L'objectif de cette étude est d'étudier le pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre dans l'élimination d'un colorant anionique (Rouge Congo), une application à une eau résiduaire va être effectuée.

Pour aboutir à notre objectif, ce présent mémoire est divisé en deux parties. La première partie est structurée en deux chapitres qui représentent la synthèse bibliographique :

- Le Chapitre 1 donne des généralités sur les colorants synthétiques ainsi que leur impact sur l'environnement.
- Le Chapitre 2 présente la théorie du procédé d'adsorption du traitement des colorants.

Introduction générale

La deuxième partie comporte deux autres chapitres :

- Le premier chapitre décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.
- Le deuxième chapitre correspond à la présentation et à la discussion des résultats obtenus au cours de cette étude.

Finalement, nous terminons notre étude par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats obtenus.

I.1. Introduction

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 19ème 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, tel que l'alizarine et l'indigo (*Zollinger, 1991 ; Welham, 2000*). Aujourd'hui d'autres colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Les effluents de l'ensemble de ces colorants polluent les eaux et provoquent un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatique et cause de sérieux problèmes à l'humanité.

De ce fait, l'objectif de ce chapitre est de présenter d'une part, quelques généralités sur les colorants et les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. D'autre part, nous allons marquer une simple description générale sur le colorant Rouge Congo qui fait l'objectif de notre présent travail, ainsi que les effets toxiques des colorants vis-à-vis de l'environnement et l'humanité

I.2. Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur, appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes (*Redouane, 2010*).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 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 1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante (*Harrlekas, 2008*).

Tableau 1: Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante (Tafer, 2007).

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

I.3. Classification des colorants

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (*Seyewetz et Sisley, 1896*); d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (*Kataraman, 1901*).

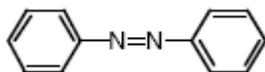
I.3.1. Classification selon la constitution chimique

La classification chimique des colorants est basée sur les groupements chromophores. Sur ce les principalement colorants sont les suivantes :

I.3.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes

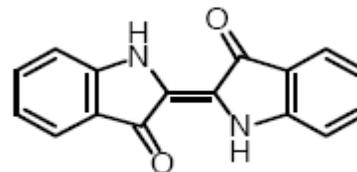
(*Bauer et al, 2001 ; Depa, 2000*), Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides,



directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10 à 15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents (*Bauer et al, 2001*).

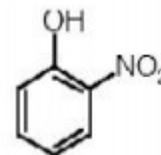
I.3.1.2. Les colorants "indigoïdes"

Ces colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. 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 substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (*Stolte et Vieth, 2001*).



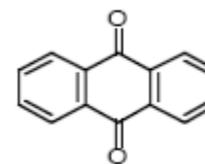
I.3.1.3. Colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro» (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.3.1.4. Colorants anthraquinoniques

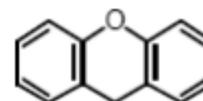
Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matière colorante. Malgré leurs méthodes complexes de fabrication, les colorants anthraquinoniques trouvent une grande variété d'applications notamment lorsque leur stabilité de coloration est supérieure à celle des



colorants azoïques. Ils constituent en effet la classe des colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques (*Moumenine, 2011 ; Bouanimba, 2009*).

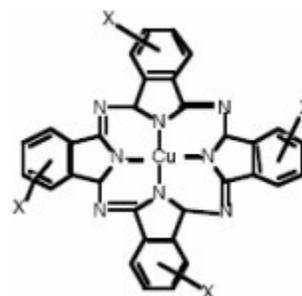
I.3.1.5. Colorants xanthène

Des colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression (*Kornbrust et Barfknecht, 1985*).



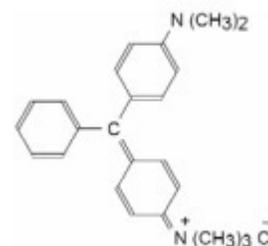
I.3.1.6. Phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



I.3.1.7. 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.

I.3.2. Classification tinctoriale

Le fait que la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du types ionique, hydrogène, de **Van der Waals** ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

I.3.2.1. Colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles (*Lamri, 2010*). La figure 1 donne un exemple du colorant C.I. Acid red 27

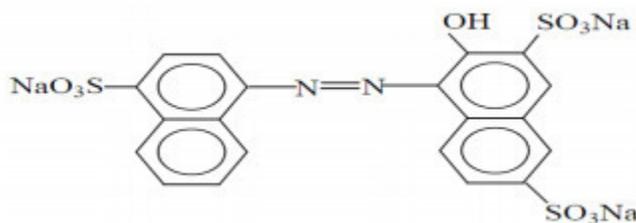


Figure 1 : Colorant C.I. Acid red 27

I.3.2.2. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces

colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes (*Shore, 1990*). La figure 2 donne un exemple de colorant basique. Un des colorants les plus importants de cette classe est le : Bleu de Méthylène.

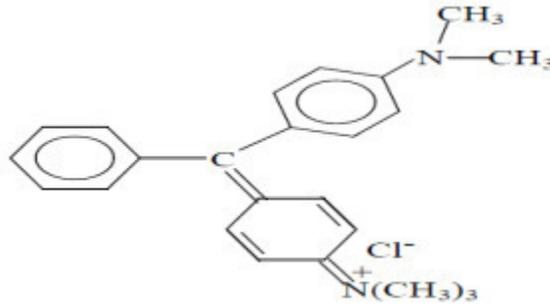


Figure 2: Colorant CI Basic green 4

I.3.2.3. Colorants à mordant

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile. On peut distinguer deux types :

- Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique.
- Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.

I.3.2.4. Colorants directs (ou substantifs)

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro statiquement 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. En 1884 fut découvert le premier colorant direct, le rouge Congo, qui permettait de teindre directement le coton sans l'intervention d'aucun mordant (*Merzoug, 2014*). Les colorants directs

ou substantifs, tout comme les colorants acides, sont solubles dans l'eau, du fait de la présence de groupes sulfonates (*Calabro et al, 1990 ; Mansouri, 2010*). La figure 3 présente un exemple d'un colorant direct.

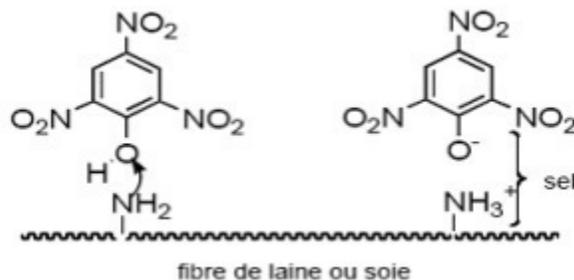


Figure 3 : Colorant direct

I.3.2.5. Colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, 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 dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

I.3.2.6. Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en décrivant la méthode de préparation très générale de ces produits. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes, soit 800 000 tonnes (*Bauer et al, 2001; Ganechet et al, 1994; O'Neil et al, 1999; Pande et al, 2007*), que sur celui de la multiplicité des structures étudiées, soit 60 à 70 % des colorants synthétiques (*Zollinger, 1987*). Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées. Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique (*Zollinger, 1987*). L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants (*Galind, 1998*).

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N$).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des colorants azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut on obtenir presque toutes les nuances du spectre.

La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donneurs d'électrons n ou π délocalisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général, plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Un exemple est représenté en figure 4.

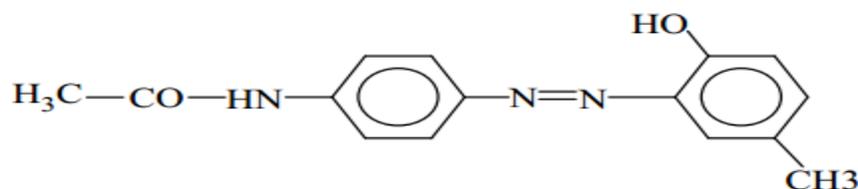


Figure 4: Colorant CI Disperse Yellow 3

I.3.2.7. Colorant Rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués.

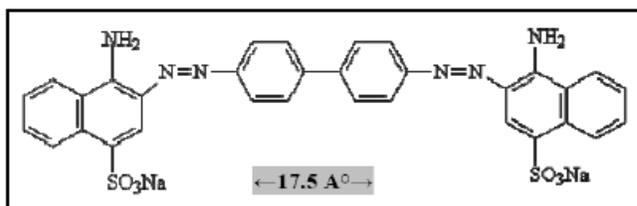
Le numéro du *Color Index* (C. I., c'est la référence internationale en matière de colorants) du rouge Congo est le 22 120. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale.

Le Rouge Congo est toxique

- Par contact avec la peau
- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment
- En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement un irritant de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire !

Le rouge Congo est un puissant colorant des fibres textiles (https://fr.wikipedia.org/wiki/Rouge_congo)

I.3.2.8 Structure de colorant Rouge Congo



I.4. Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application de colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de transport, textile à usage médicale ...)
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments)

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments)
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires)
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles
- Dans l'imprimerie (encre, papier)

I.5. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues (*Greene et Baughman, 1996 ; Little L et Chilling Worth ,1974*) Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides (*Clarke et Anliker, 1980*).

I.5.1. Danger des rejets textiles

I.5.1.1. Les dangers évidents

- Eutrophisation : Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tels que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement (*Yusuff et Sonibare , 2004*) ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants (*Kaushik et al, 2010*).

Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène (*Manahan, 1994*) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielle et de colorations anormales. (*Willmott et al 1998*) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

I.5.1.2. Dangers à long terme

La persistance : les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle (*Pagga et Brown, 1986*). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés;
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques;
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants ;
- Les substituants halogènes augmentent la persistance des colorants tels que les groupements alkyles.

I.5.1.3. Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette

substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (*Santé Canada, 1999*) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (*Mills et al, 1998; Santé Canada, 1999*).

I.5.2. Mutagénicité / Carcinogénicité

Une étude, effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (*Zollinger, 1987*). Or, le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (*Depa, 2000*).

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (*Rehn, 1895*). Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (*Brown et Devito, 1993; Chen, 2006; Combes et Haveland-Smith, 1982; Depa, 2000; Iarc, 1982; Medvedev et al, 1988; Percy et al, 1989; Tsuda et al, 2000*).

Certains chercheurs (*Brown et Devit, 1993; Chung et al, 1981; Ganesh, 1992; Iarc, 1982; Rafii et al, 1997*) ont bien enregistré que, si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action

enzymatique d'une azo réductase exprimée au niveau du foie (*Zollinger, 1987*) ou d'une azo réductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie (*Chung et al, 1981; Rafii et al, 1997*), pour se transformer en composés aminés cancérigènes. Ainsi l'azo réduction peut donc augmenter ou diminuer la toxicité du colorant d'origine.

Il est important de signaler que la toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles (*Sandhu et Chipman, 1990*), nitro (-NO₂) et halogènes, particulièrement le chlore (*Guivarch et al, 2004*). Selon l'DEPA (2000), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

I.6. Conclusion

Cette recherche bibliographique sur la pollution des eaux par les colorants met en évidence la grande nécessité de traiter ses eaux polluées. Les colorants sont des molécules comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres).

Le déversement de cette pollution est dû essentiellement aux activités humaines, leur présence dans l'eau, même à des quantités faible modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et posent des problèmes difficiles à résoudre, ils provoquent aussi des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps.

En effet, nous avons marqué que les colorants font partie des produits organiques peu ou non biodégradable. Pour cette raison, il s'avère nécessaire de trouver des moyens de traitement des eaux colorées qui conduit non seulement à une minéralisation complète de ces composés mais aussi d'éviter la formation des sous- produits ayant un danger plus accentué que la molécule mère.

Listes des figures

Figure 1	Colorant C.I. Acid red 27	7
Figure 2	Colorant CI Basic green 4	8
Figure 3	Colorant direct	9
Figure 4	Colorant CI Disperse Yellow 3	10
Figure 5	Schéma de l'adsorption physique.	18
Figure 6	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .	19
Figure 7	Les isothermes d'adsorption en phase liquide.	25
Figure 8	La gamme d'étalonnage préparée du Rouge Congo	37
Figure 9	Le spectrophotomètre UV-V	37
Figure 10	Courbe d'étalonnage du Rouge Congo	38
Figure 11	Cinétique d'adsorption du RC sur le CAP et le CAG et la Pompe de filtration sous vide	39
Figure 12	Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur charbon actif en poudre, [RC] = 30 mg/l [CAP] =0,50 g	44
Figure 13	Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur charbon actif en poudre, [RC] = 30 mg/l [CAP]=0,50 g	44
Figure 14	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre ([RC] _o = 30 mg/l); CAP = 0,50 g/l).	47
Figure 15	Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains ([RC] _o = 30 mg/l); CAG= 0,50 g/l).	48
Figure 16	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre ([RC] _o = 30 mg/l); CAP = 0,50 g/l).	49
Figure 17	Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains ([RC] _o = 30 mg/l); CAG = 0,50 g/l).	49
Figure 18	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre [RC] =30 mg/l); CAP = 0,5 g/l).	51
Figure 19	Modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains [RC] =30 mg/l); CAG = 0,5 g/l).	51
Figure 20	Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la variation de la teneur initiale Rouge Congo (dose du charbon actif et en poudre = 0,50 g/l)	53
Figure 21	Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la variation de la teneur initiale Rouge Congo (dose du	53

Listes des figures

	charbon actif et en grains = 0,50 g/l)	
Figure 22	Effet de la variation du pH du traitement sur l'élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif ([CAP] = [CAG] = 0,50 g/l ; [RC] = 30 mg/l)	55
Figure 23	Effet de la variation de la masse d'adsorption sur l'élimination du Rouge Congo	56
Figure 24	Isothermes de Langmuiret de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif en poudre	58
Figure 25	Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif en grains	59

Listes des tableaux

Tableau 1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité Croissante.	4
Tableau 2	Avantages et inconvénients du charbon en poudre	31
Tableau 3	Principales caractéristiques physico-chimiques du RC (Venkat et al, 2013)	36
Tableau 4	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grains	49
Tableau 5	Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grain	52
Tableau 6	Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du Rouge Congo	59

- **Bauer. C, Jacques. P, Kalt. A, Photochem. J. Photobiol. A (2001)**, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO. Chem. 87-92. 140.
- **Bouranene. S, (2002)**, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de traitement des eaux, Annaba. Algérie.
- **Browing, (1974)**, Méthodes Spectroscopique, Edition Masson cie.
- **Brownm. A, et Devito. S.C (1993)**, Predicting azo dye toxicity. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 12, 405-414.
- **Calabro. V, Pantano G, Kang R, Molinari R, Drioli E, (1990)**, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergyanalysis, Desalination, V 78, n° 2, p 257-277.
- **Chen. B.Y, (2006)**, Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and doseresponse analysis. Proc. Biochem., 41, 1529–1538.
- **Chung KT, Fulk E.G et Andrews A.Y. (1981)**, Mutagenicity testing of some commonly used dyes. Appl. Environ. Microbiol., 42, 641-648.
- **Clarke A.E, Anliker R, (1980)** Organic dyes and pigments, in The handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin.
- **Combes R.D, et Haveland-Smith. R.B (1982)**, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene .
- Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.
- **Depa, (2000)**, (Danish Environmental Protection Agency). Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes. Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH. dyes. Mutation Res. Rev. Genetic Toxicol., 198, 101-243. Editor, American Dye Manufacturers Institute, New York. freshwater green alga *Selenastrum capricornutum*, Text. Chem. Color. 28 . 23-30.
- **Galindo. C, (1998)**, Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂. Thèse de doctorat, n° 98 MULH 0520, Université de Mulhouse, France.
- **Ganesh. R, (1992)**, Fate of azo dye in sludges. Thèse de doctorat, Chimie, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 193 p.
- **Greene J.C, Baughman G.L, (1996)**, Effects of 46 dyes on population growth .

- **Guivrache et Oturan M.A, (2004)**, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire? *Actualité chim.*,277/238, 65-68.
- **Harrlekas F, (2008)**, Couplage des procédés membranaires aux techniques physicochimique ou biologique pour le traitement des l'industrie de textile, thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine.
- **Iarc (1982)**, World Health organization, International Agency for research on Cancer. Dans : Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 29 p.
- **Kaushik G, Gopal.M et THAkUR I.S, (2010)**, Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent.
- **Kornbrust, D et Barfknecht, T. (1985)**, Environ. Mutagène 7pp. 101-120.
- **Lamri. N,(2010)**, Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie.
- **Little L.W, Chillingworth M.A, (1974)**, in Reports on selected dyes and their effect.
- **Mansouri. L, (2010)**, Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, p 23-27.
- **Mansouri. L, (2010)**, Dégradation des matières organiques (colorants) en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancés, Thèse de Magister, Université Badji mokhtar Annaba, p 23-27.
- **Medvedev. Z.A. (1988)**, H.M. CRoWNE et M.N.MEDVEDEVA. Age related variations of hepatocarcinogenic effect of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte.
- **Merzoug. N, (2014)**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, en Chimie physique et analytique. Option traitement des eaux et Environnement. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.
- **Mills. C, R.J. Bull, K.P, 19 (1998)**, Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada p.3.

- **Moumenine. S, (2011)**, élimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, thèse de magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- **Percy. A.J, Moore. N et Chipman. J.K (1989)**, Formation of nuclear anomalies in rat intestine by benzidine and its biliary metabolites. *Toxicology*, 57, 217-223.
- **Rafii F, J.D. Hall et Cernigalia C.E. (1997)**, Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. *Food Chem. Toxicol.*, 35, 897-901.
- **Redouane S. Z (2010)**, Elimination d'un polluant organique par photo-dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène », thèse de Magister, Université Mentouri De Constantine.
- **Rehn L, (1895)**, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 50, 588.
- **Sandhup. et Chipman J.K. (1990)**, Bacterial mutagenesis and hepatocyte unscheduled DNA synthesis induced by chrysoïdine azo-dye components. *Mutation Res*, 240, 227-236.
- **Santé Canada, Novembre (1999)**, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD.
- **Santé Canada, mars (1999)**, Chloration de l'eau.
- **Seyewetz A, et P. Sisley (1896)**, Chimie des matières colorantes artificielles. Libraires De L'académie Demédecine(Éditeur), Paris Masson, France.
- **Stolte, M et Vieth. M. 2, (2001)**, Removal of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Using Activated Carbon. *Acta Endosc*, Vol. XXXI, pp. 125–130.
- **TAFER. R, (2007)**, Photodégradation directe et induite de micro-polluants organiques (Cas d'un colorant azoïque) », Thèse de Magister, Université Mentouri – Constantine.
- **Tsuda. S, Matsusak N, Madarame H, Ueno. S, SUSA. N, Ishida. K, Kawamura N, Sekihashi et Sasaki Y.F, (2000)**, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *Mutation Res.*, 465, 11-26.
- **Venkataraman. K, (1901)**, The analytical chemistry of synthetic dyes. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.

-
- **Weber. W.J, Vanvliet. B.M** , In Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.wash in a three stage bioreactor. Bioresour. Technol., 101, 4296-4305.
 - **Welham. A, (2000)**, The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116, 140-143.
 - **Yuseufr. O, et Sonibare J.A, (2004)**, Characterization of textile industries effluents in kaduna, Nigeria and pollution implications.Global Nest Int. J,6,212-221.
 - **Zollinger. H, (1991)**, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic.
 - **Zollinger. H, (1987)**, Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publishers Inc., New york, Ny, USA.

II.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des molécules indésirables de fluide (liquides ou gazeuses) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement, entre le solide et les molécules, de liaisons de Van Der Waals.

D'où l'objectif principal de ce chapitre, est de faire une description générale sur le phénomène d'adsorption. Dans lequel on va exposer les différents propriétés et paramètres influençant une bonne adsorption. Comme, nous nous sommes aussi intéressés aux quelques travaux qui ont été réalisés sur l'élimination du Rouge Congo par adsorption.

II.2. Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible. Il peut être définie comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux ([www.fr.wikipedia.org/wiki/Charbon actif](http://www.fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif)).

Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant, La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface (www.planete-energies.com).

De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide (*Kismir.Y, Aroguz. A.Z 2011*) et à une réduction des quantités adsorbées. L'exothermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures.

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption.

II.2.1. Adsorption chimique ou physique : Selon les énergies de liaison mises en jeu, l'adsorption est divisée en deux types :

II.2.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche (*Oubagha, 2012*). Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées (*Barka, 2008*). La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption (*Benaissa, 2012*).

II.2.1.2. L'Adsorption physique (ou physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals (**figure 5**). Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.

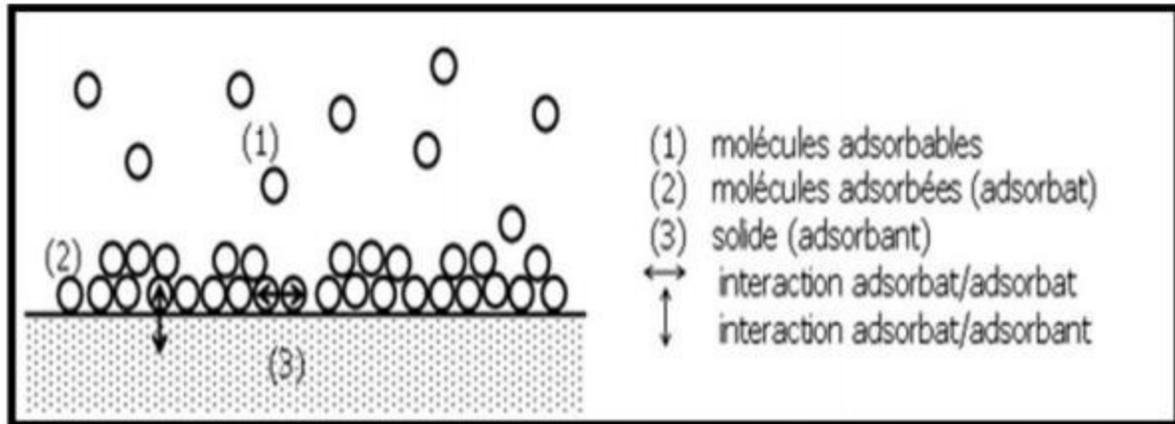


Figure 5 : Schéma de l'adsorption physique (Browning, 1974).

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure 6 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

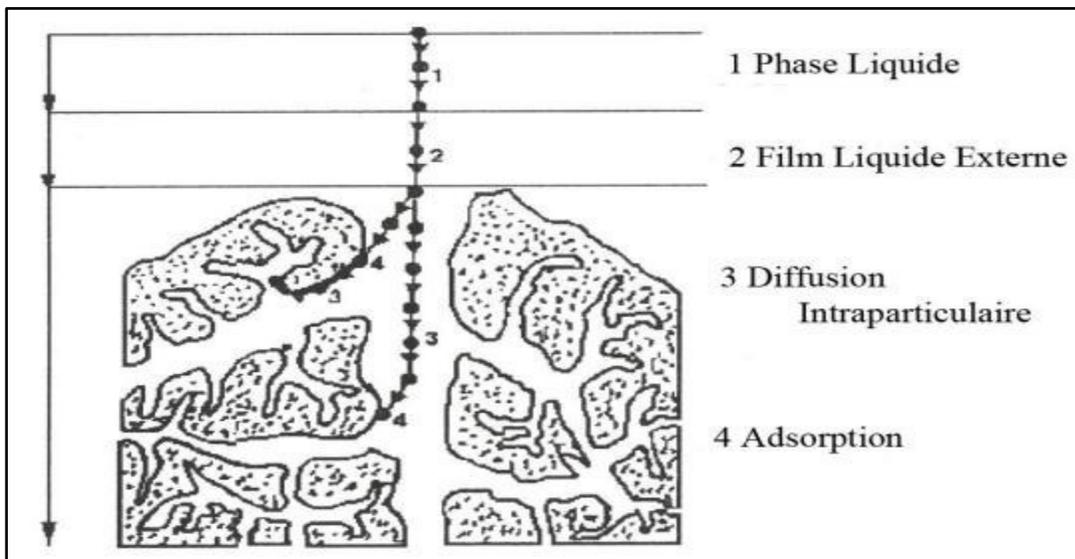


Figure 6 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (Weber et Vanvliet, 1980).

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 extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire 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.

II.4. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un solide dépend d'un certain nombre de paramètres, on peut citer :

➤ **La surface développée ou surface spécifique du matériau**

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice,...) possèdent des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, nature des cations liés, saturation de la surface par les molécules organiques,...). Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs développent des surfaces spécifiques énormes (600 à 1200m²/g) caractéristiques d'une très forte microporosité. D'autres adsorbants comme les hydroxydes métalliques formés au cours de la coagulation-floculation développent eux aussi de très grandes surfaces dont l'extension est étroitement dépendante du pH. (*Reddad et al, 2002*).

➤ **La nature de liaison adsorbât-adsorbant**

C'est à dire de l'énergie libre d'interaction entre les sites d'adsorption et la partie de la molécule en contact avec la surface. Cette énergie est directement mesurable dans le cas de l'adsorption des gaz. Par contre, en milieu aqueux, les techniques colorimétriques n'enregistrent que l'enthalpie différentielle d'adsorption correspondant à la différence des énergies d'adsorption des molécules adsorbées et de désorption de l'eau à l'interface. (*Neyens et al, 2003*).

➤ **Le temps de contact entre le solide et le soluté**

À l'équilibre, il y a échange dynamique entre les molécules de la phase adsorbée et celles restantes en solution.

➤ **L'affinité du solide pour la substance en solution**

- La compétition entre soluté lorsque la substance étudiée est dans un mélange. Pour l'essentiel, les forces attractives de *Vander Waals* et les forces attractives électrostatiques (coulomb) sont à l'origine de l'adsorption. Par exemple on observe une forte affinité des molécules aromatiques pour la structure graphitique du charbon, et une répulsion des molécules polaires non aromatiques.
- Vitesse d'adsorption : L'adsorption physique des gaz ou des vapeurs sur les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide.
- La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité par chauffage on augmente la vitesse. C'est une des raisons pour lesquelles les chercheurs effectuent à température élevée la décoloration des solutions par adsorbants solides (*Sreelatha et al, 2011*).

➤ **La nature de l'adsorbant**

Étant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a en général des caractéristiques différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe.

Quant à leur surface interne elle doit être accessible par des pores ou des capillaires d'un diamètre plus élevé que celui nécessaire pour une adsorption rapide de gaz. La diffusion du corps adsorbé vers la surface interne s'opère lentement dans le solvant et devient encore plus lente dans les petits capillaires. De ce fait, l'énergie d'adsorption de l'adsorbant est moins importante en phase liquide que pour celui en phase gazeuse.

Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée : le gel de silice par exemple est un adsorbant énergique de l'eau et les alcools, le charbon actif au contraire est un adsorbant médiocre de l'eau, et il est souvent classé comme hydrophobe (*Sreelatha et al, 2011 ; Sedira, 2013*).

II.5. Cinétique d'adsorption et modélisation

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu (*Guignard, 1992*).

Pour prédire le temps pour atteindre l'état d'équilibre de l'adsorption et de mettre en place le mécanisme de la réaction, une connaissance des équations de vitesse pour expliquer le système réactionnel est nécessaire (*Ho et Mckay, 1999*).

En effet, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire le mécanisme de transport de l'adsorbat 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.

Ces modèles sont dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter (*Errais, 2011*):

- Le matériau solide adsorbant est non poreux et il y'aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbantes ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- Le matériau poreux est complexe avec des pores de tailles différentes (micro-mésomacropores) ; la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la

diffusion dans les micropores et la convection-dispersion dans les mésos et les macropores.

Parmi les plus connus dans la littérature, nous allons citer trois modèles cinétiques lors de notre travail : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra particule.

II.5.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren (*Lagergren et Svenska, 1898*) a été établi pour l'adsorption en phase liquide. Il s'applique dans plusieurs systèmes liquide-solide, et suggère que la 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 (*Gherbi, 2008 ; Oliveira, 2011 ; Dridi, 2018*), il n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption et suggère que l'adsorption est réversible. Suivant ce modèle, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. Ce modèle s'exprime selon la forme différentielle suivante (*Ho et al, 2000*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Où :

- k_1 est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}).
- q_e est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).
- q_t la capacité d'adsorption au temps t (mg/g).

L'intégration de l'équation précédente pour les conditions aux limites :

($q_t=0$ à $t=0$, et $q_t=q$ à $t=t$), nous donne l'équation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$\text{Log}(q_e - q_t) = f(t)$ avec $(-\frac{k_1}{2,303})$ est la pente de cette droite.

II.5.2. Modèle pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre est fréquemment utilisé en adsorption. Ce modèle a été appliqué dans l'adsorption sur charbon actif, des argiles et d'autres adsorbants. Selon (Ho et al, 2000), ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption se déroule sur des sites localisés et il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées,
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption,
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface de l'adsorbant.

Dans ce cas, le modèle pseudo-second ordre peut être exprimée comme suit (*Ho et Mckay, 1998*):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Où :

- k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du pseudo-second ordre (g/min.mg).

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Les paramètres cinétiques du modèle, notamment la constante de vitesse k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g), peuvent être obtenues en représentant la droite : $t / q_t = f(t)$, où $1/q_e$ est la pente de cette droite.

II.5.3. Modèle de diffusion intraparticule

Selon (*Kumar et al. 2010*), la vitesse d'adsorption peut être contrôlée soit par l'étape de transfert de la masse externe, la diffusion intra particule, l'adsorption sur les sites d'adsorption, ou par combinaison de deux ou trois étapes

Le modèle de la diffusion intraparticule a pour but d'étudier l'existence du mécanisme de diffusion lors de l'adsorption, et il est basé sur l'équation suivante donnée par (*Weber et Morris, 1962*):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + ci$$

Où:

- k_{int} : est la constante de la diffusion intra particule en $mg/g \cdot min^{1/2}$.
- Ci : est l'ordonnée à l'origine (mg/g), il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite, et cet effet est proportionnel à l'augmentation de l'intersection Ci .

Lorsque la diffusion intraparticule est impliquée dans le procédé d'adsorption, la courbe $qt=f(t^{1/2})$ sera linéaire. De plus, si cette courbe passe par l'origine, alors la diffusion intra particule est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption (*Deng et Shi, 2015*). Cependant, si les données présentent une multi-linéarité alors une combinaison de deux ou plusieurs étapes influent sur ce processus (*Kumar et al, 2010*).

II.6. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

II.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 7 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

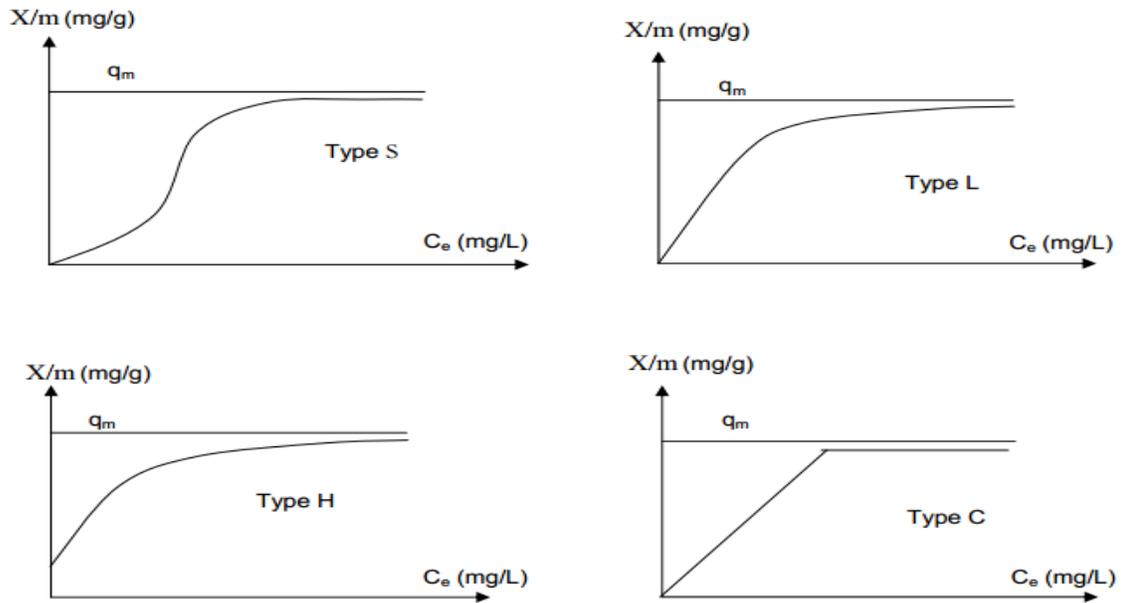


Figure 7 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide (Desjardins, 1990).

Classe 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 phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales (Barka, 2008).

Classe S : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres (Barka, 2008).

Classe 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 (*Barka ,2008*).

Classe 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, (*Bark , 2008*).

II.6.2. Modèle de Langmuir et de Freundlich

Plusieurs modèles ont été développés afin d'étudier l'équilibre de l'adsorption. Ces lois s'appuient sur l'approche qui consiste à établir des isothermes d'adsorption décrivant la répartition de l'adsorbat entre le solvant et la phase solide à l'équilibre. Plusieurs modèles existent, mais les modèles de Langmuir et de Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption monocouche.

II.6.2.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir (*Langmuir, 1918*) décrit l'adsorption en monocouche sur une surface homogène. Les hypothèses du modèle de Langmuir sont (*Duong, 1998*):

- ⇒ L'énergie d'adsorption est constante sur tous les sites.
- ⇒ Adsorption sur la surface est localisée, ce est-atomes ou de molécules adsorbées sont adsorbées à définitives, sites localisés.
- ⇒ Chaque site peut accueillir une seule molécule ou un atome.

L'expression de la loi de Langmuir est donnée par :

$$q = (q_m \cdot b \cdot C_e) / (1 + b \cdot C_e) \dots\dots\dots(1)$$

Avec : q_m : la capacité ultime d'adsorption (mg/g).

b : la constante d'équilibre d'adsorption (parfois nommé k_L).

C_e : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

Le développement de l'équation (1) a conduit à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Parmi plusieurs formes citées dans la littérature, les deux suivantes sont très couramment utilisées (*Khalfaoui, 2012*):

$$m/x = 1/q_m + ((1/q_m \cdot b) \cdot (1/C_e)) \quad \text{Langmuir forme I} \dots\dots\dots (2)$$

$$C_e / q_e = (1/q_m \cdot b) + (C_e / q_m) \quad \text{Langmuir forme II} \dots\dots\dots (3)$$

L'équation (3) est celle d'une droite de pente $(1/q_m \cdot b)$ et d'ordonnée à l'origine $(1/q_m)$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : q_m et b .

Quand q_e et q_m sont exprimées en mg/g et C_e en mg/l, la constante b est exprimé en l/mg. Il faut noter que l'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par un rapport R_L , c'est un rapport adimensionnel appelé facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, ce qui est définie comme (*Hall et al, 1996*).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0)$$

Avec, C_0 est la concentration initiale du substrat.

La valeur de R_L indique la nature de l'adsorption, ce qui est peut être défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$), ou irréversible ($R_L = 0$). Selon (*Sun et Meunier, 2003*). Le modèle de Langmuir est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

II.6.2.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (*Freundlich, 1906*) est fréquemment utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Il est donné par l'équation suivante :

$$x/m = Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

avec : x : la quantité d'adsorbat, et m est la masse d'adsorbant.

Q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_f, n : constantes caractéristiques de l'adsorbant.

C_e : concentration d'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre.

L'utilisation des logarithmes décimaux permettent d'obtenir une forme linéarisée de l'équation, comme suit (*Cardot, 2002*):

$$\log Q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

Ou : C_e est souvent exprimé en mg/let q_e en mg/g,

n constante (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Selon *Hamdaoui et Naffrechoux (2007)*, Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$).

La constante n est très souvent remplacé par $1/n$ ou facteur d'hétérogénéité. Il faut noter que si n (ou $1/n$) tend vers 1, l'isotherme devient de type C (*Khalfaoui, 2012*).

Par ailleurs, *Yadav et al, (2015)* ont indiqué que l'adsorption est d'autant plus favorable lorsque ($0 \leq n \leq 10$).

II.7. Généralités sur le charbon actif

Le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone : bois, écorce, pâte de bois, coques de noix de coco, coques de cacahuètes, noyaux d'olives, ou bien de houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers.

La fabrication se décompose en deux étapes :

- une première étape de calcination ou carbonisation (ou pyrolyse), à forte température, des produits constituants. Une première porosité est créée par cette étape, en effet les éléments autres que le carbone laissent des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent ;
- une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et ce, selon deux procédés distincts :
 - l'activation physique, nouvelle combustion avec choc thermique (à 900 à 1 000 °C), effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectés sous pression (procédé d'oxydation contrôlée), va créer des millions d'alvéoles microscopiques sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption. Ce procédé donne un charbon à pores étroits,
 - l'activation chimique, surtout par de l'acide phosphorique entre 400 °C et 500 °C. Ce procédé donne un charbon à pores plus larges.

Les charbons peuvent aussi être activés physiquement au CO₂, ou chimiquement par des acides de Lewis (historiquement le chlorure de zinc était très utilisé) ou de l'hydroxyde de potassium. Lorsque les charbons sont activés chimiquement, l'agent d'activation est rincé et recyclé.

Certains procédés permettent de combiner les deux étapes.

Le diamètre des pores dépend également des pores existant dans la matière première utilisée. Les coques de noix de coco et les bois très denses donnent des micro-pores (< 2 nm), les bois moyens à blanc donnent des mésopores (entre 2 et 50 nm) ou des macropores (> 50 nm).

Le charbon actif est produit dans pratiquement tous les pays du monde où l'on trouve des ressources ligneuses (bois, coques de noix, écorces, brindilles, feuilles...).

II.7.1. Différents types de charbon actif

Le charbon actif est disponible sous deux formes différentes : en poudre ou en granulé.

II.7.1.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents floculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. Le tableau 2 suivant résume quelques avantages et inconvénients du charbon en poudre.

Tableau2: Avantages et inconvénients du charbon en poudre
 (<http://www.lenntech.fr/francais/charbonactif-grain-poudre.htm>)

<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé	le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.	la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à 80 mg.L ⁻¹

II.7.1.2. Charbon actif en granulé (CAG)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0,2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

II.7.1.3. Charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.

II.7.2. Utilisations de charbon actif

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines *Degrémont (1989)*.

Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle).

Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

Le traitement des eaux résiduaires industrielles :Ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables. La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales...).

Ainsi, on effectue à la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Il est important de signaler que le charbon actif a été employé dans le traitement à grande échelle des eaux usées, dont l'influence de l'industrie synthétique de colorant a prouvé son efficacité. La fabrication synthétique de colorant implique des réactions des produits chimiques aromatiques, les réactifs et les produits sont parfois toxiques. En plus d'un goût et d'une odeur désagréable donnée à l'eau, cette perte est également très coloré, complexe, et très difficile à dégrader. Certainement, plusieurs composés aromatiques réfractaires sont non polaires, la propriété qui permet l'adsorption sur le charbon actif.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

II.8. Travaux réalisés sur l'élimination du Rouge Congo par adsorption

Ces dernières années, dans la littérature, on trouve un certain nombre des travaux sur l'élimination du colorant Rouge Congo sur différents matériaux à savoir :

Venkat et al, (2013), ces auteurs utilisent la sciure de bois d'eucalyptus, ils ont montré que ce matériau a été traité à l'hydroxyde de sodium afin d'améliorer la capacité d'adsorption du RC. L'effet de différents paramètres : pH, temps de contact, masse du matériau, concentration initiale et température, a permis d'augmenter la capacité d'adsorption du RC du matériau traité par rapport au brut.

Selon *Dawood et Tushar, (2012)* ont réalisé l'adsorption du RC sur un cône de pin (sous-produit agricole) à l'état brut et traité chimiquement à l'acide chlorhydrique HCL. Il a réussi à obtenir une capacité d'adsorption de 32.65 mg/g pour le brut et 40.19 mg/g pour le cône de pin traité. Il a montré que le pH est un paramètre très influent sur cette adsorption.

Somasekhara et al, (2012) ont été employés pour l'adsorption du RC. L'effet de paramètres classiques de l'adsorption comme : temps de contact, concentration initiale du RC, température etc. a montré l'adsorption est maximale, (55.56 mg/g) à pH=2.

II.9. Conclusion

L'absorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou de liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses comme les interactions de Van der Waals ou les interactions dipolaires.

Dans ce chapitre, nous avons bien noté d'une part, que le phénomène d'adsorption est gouverné par deux types d'adsorption qui peut être physique ou chimique. Ainsi que, différents paramètres influençant ce mécanisme tels que, le pH, la température, surface spécifique de l'adsorbant, etc.

D'autre part, nous avons marqué aussi qu'une bonne adsorption est caractérisée par des isothermes tels que Langmuir et Freundlich et par leur cinétique.

Dans ce chapitre, nous avons également présenté quelques travaux récents ayant pour objectif l'élimination du zinc par adsorption. Ces travaux ont globalement indiqué que le procédé d'adsorption est capable d'éliminer le colorant nommé Rouge Congo selon les conditions opératoires qui ont été adoptés.

- **Barka. N, (2008)**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- **Benaissa. A, (2012)**, Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.
- **Browing. D. R, (1974)**, Méthodes Spectroscopique, Edition Masson cie.
- **Cardot. C, (2002)**, Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses. France.
- **Deng. L & Dawood et Tushar, (2012)**, Effect of phosphoric acid and température profile on pine cone based activated carbon production and its effectiveness in the removal of Congo red dye by adsorption.
- **Shi. Z, (2015)**, Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolinclay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, N° 637, 188–196 P.
- **Desjardins. R, (1990)**, Le traitement des eaux. 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal.
- **Dridi. C, (2018)**, Etude de la rétention du plomb sur les argiles et les oxydes métalliques. Thèse de Doctorat en Hydraulique, Université de Biskra.
- **Duong. D.D, (1998)**, Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London.
- **Errais. E, (2011)**, Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat en géochimie de l'environnement université de Strasbourg. France.
- **Freundlich. H, (1906)**, An adsorption in solutions, Physic-Chem, Vol 56, p385-471.
- **Freundlich. H.M.F, (1906)**, Uber die adsorption in losungen. Zeitschrift fur Physikalische Chemie (Leipzig), Vol 57 (A), pp. 385–470.
- **Gherbi. N, (2008)**, Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Thèse de doctorat en génie des procédés. Université de Constantine. Algérie.
- **Guignard. D, (1992)**, L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- **Hamdaoui. O. et Naffrechoux. E, (2005)**, Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans

- un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. Libanaise Science Journal, Vol. 6 (1) ,59-68 P.
- **Ho. Y. S, and Mckay. G, (2000)**, The kinetic of sorption of divalent metal ions ontosphagnum moss peat. Water Research, 34, 735-742.
 - **Ho. Y.S, Mckay. G, (1998)**, Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents Transicheme, Vol 76 (Part B), pp. 332-340.
 - **Ho. Y.S, Mckay G, (1999)**, The sorption of lead (II) ions on peat, Water Res., Vol 33 (2), pp. 578-584, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00207-3.
 - **Ho. Y. S, and Mckay G, (1999)**, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry 34 (5): 451-465.
 - **Ho. Y.S, Mckay. G, (2000)**, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, Vol. 29 (2), pp.189-232.
 - **Khalfaoui. A, (2012)**. Etude Expérimentale de L'élimination de PolluantsOrganiques et Inorganiques par Adsorption sur des matériaux naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane. Thèse de Doctorat. Université Mentouride ConstantineFaculté Des Sciences de l'ingénieur Département de Chimie Industrielle. P(1).
 - **Kismir. Y, Aroguz. A.Z, (2011)**, Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud, Chem. Eng. J. 172, 199–206.
 - **Kumar. P, Sudha S, Chand S, Srivastava V.C, (2010)**, Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. Separation Science and Technology,N° 45, pp. 1463-1470, doi: 10.1080/01496395.2010.485604.
 - **Lagergren. S, et Svenska B.K, (1898)**, Zurtheorie der sogenannt en adsorption geloesters toffe.V et ernskapsakad Handlingar, N°24 (4), pp. 1-39.
 - **Langmuir. I, (1918)**, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, Vol. 40, pp. 1361–1367, doi: 10.1021/ja02242a004.
 - **Nandi. B.K, Goswami. A, Purkait. M.K, (2009)**, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 387-395.
 - **Neyens. E, Baeyens .J, Weemaes. M, De Heyder. B, (2003)**, J. Hazard. Mat, Vol 98, p91-106.
 - **Oubagha. N, (2012)**, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri, tizi ouzou, p22-23.

- **Reddad. Z, Gerente. C, Andres. Y, Le Cloirec. P, (2002),** Environ. Sci. Technol, Vol 36, p2067-2073.
- **Rodier. J, (2009),** L'analyse de l'eau. 9^{ème} édition, Ed Dunod. Paris.
- **Sedira. N, (2013),** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de Magister en chimie physique et analytique option : environnement et traitement des eaux. Faculté des sciences et de technologie, département de sciences de la matière, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras.
- **Somasekhara. R. M, Sivaramakrishna. C, Varada. L, Reddy. A, (2012),** The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, Journal of Hazardous Materials, p203.-204, p118– 127.
- **Sreelatha. G, Ageetha V, Parmar J, Padmaja P, (2011),** Equilibrium and kinetic studies on reactive dye adsorption using palm shell powder and chitosan, J. Chem. Eng, Vol 56, p35-42.
- **Sun. L.M & Meunier. F, (2003),** Adsorption. Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1,1-16 P.
- **Tavlieva. M.P, Genieva. S. D, Georgieva V.G, Vlaev L.T, (2013),** Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409 112–122.
- **Venkat. S, Vijay Babu. P.V, (2013),** Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol 44 , p81–88.
- **Vipasiri Vimonses, Shaomin Lei, Bo Jina. B D, Chrisw .K Chow, (2009),** Chris Saint., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chemical Engineering Journal, Vol148, p354–364.
- **Weber. W.J, Morris, (1962),** Proc. Int.Conf. Water pollution symposium vol.2, Pergamon, Oxford, pp. 231-266.
- **Weber. W.J, Vanvliet B.M, (1980),** In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- **[www. fr. wikipedia.org/wiki/Charbon actif](http://www.fr.wikipedia.org/wiki/Charbon_actif).**
- **www.planete-energies.com/...charbon/la-formation-du-charbon-55.html.**
- **Yadav. D, Kapur M., Kumar P., et Mondal M.K, (2015),** Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice

residue. Process Safety and Environmental Protection N° 94, pp.402-409, doi: 10.1016/j.psep.2014.09.005.

- **Zhanying Zhang, Lalehvasht Moghaddam, Ian M O'hara, William.O S Doherty, (2011)**, Congo Red adsorption by ball-milled sugarcane bagasse. Chemical Engineering Journal 178, p122– 128.
- **Zhenhu. H, Hui C, Feng J, Shoujun Y, (2010)**, Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, Journal of Hazardous Materials, Vol 173, p292–297.

I.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons décrire les principales techniques expérimentales utilisées au cours de notre étude.

Dans un premier temps, nous allons donner un aperçu général sur le colorant Rouge Congo ainsi que la méthode de préparation des solutions du Rouge Congo dans l'eau distillée.

Dans un second temps, nous décrirons les principales caractéristiques de l'eau résiduaire testée et les différentes méthodes de dosage des différents paramètres caractéristiques.

Nous décrirons également les principales méthodes de dosage permettant de contrôler l'efficacité du procédé de traitement, en nous intéressant à la description des essais d'adsorption.

I.2. Description du Rouge Congo

Le Rouge Congo est une molécule colorante (diazotique). On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge.

Quand le pH est compris entre 3.0 et 5.2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu. Le rouge Congo est très répandu également en histologie, c'est-à-dire l'étude des tissus biologiques, et en mycologie, c'est-à-dire l'étude des champignons.

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

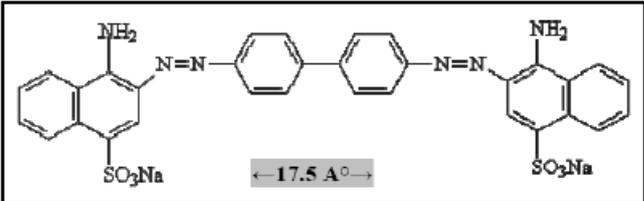
- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse facile par spectrophotomètre UV/visible.

I.2.1. Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo

Le Rouge Congo (RC) est un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple

Les principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo sont présentées dans le tableau 3, (Venkat et al, 2013).

Tableau 3: Principales caractéristiques physico-chimiques du RC (Venkat et al, 2013)

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8
λ _{max}	500 nm
Structure	

I.2.2. Préparation des solutions

La solution mère du Rouge Congo est préparée à une concentration de 1000 mg/l dans l'eau distillée (une conductivité de 2 à 5 μs/cm et un pH compris entre 4,8 et 6,56). A partir de laquelle nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30) mg/l (Figure8), afin d'établir les courbes d'étalonnage (absorbance=f (concentrations en Rouge Congo)).



Figure 8 : La gamme d'étalonnage préparée du Rouge Congo

La concentration résiduelle du Rouge Congo est également déterminée à partir de l'absorbance sur un spectrophotomètre UV Visible (Figure 9) à $\lambda=500$ nm. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai. Un exemple de cette courbe est présenté par la courbe de la figure10.



Figure 9 : Le spectrophotomètre UV-V

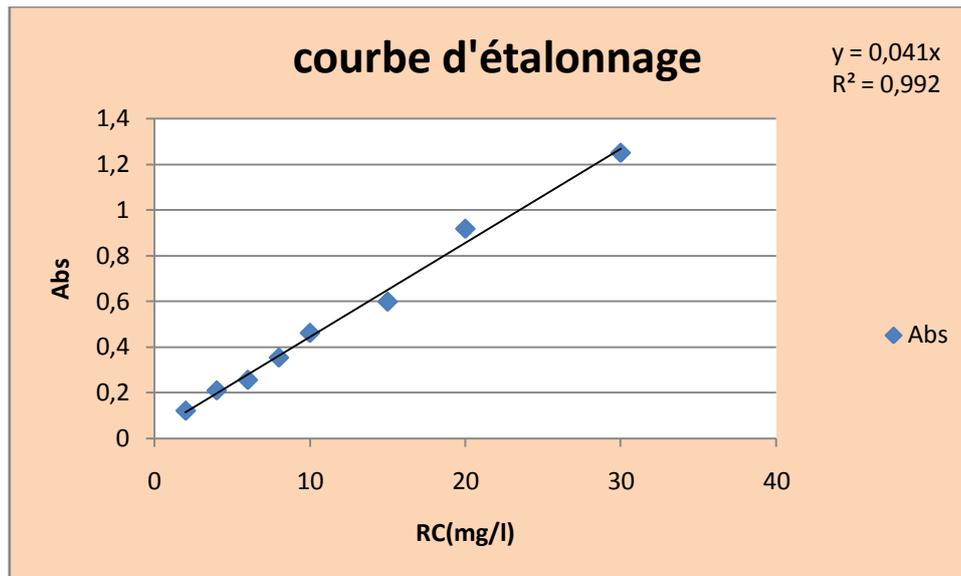


Figure 10: Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

I.4. Essais d'adsorption

I.4.1. Les adsorbants

On a utilisé durant nos essais le charbon actif en grain CAG et le charbon actif en poudre CAP, dont les caractéristiques sont comme suit :

Charbon actif en poudre

- Produit utilisé : laboratoire de chimie Riedel –de Haen
- Méso-poreux
- Granulométrie de 20 nm
- Surface spécifique : 658 m²/g

Charbon actif en grains

- Constitué de particules de forme irrégulière.
- La taille varie entre 0,2 et 5 mm.

I.4.2. Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (Rouge Congo).

Le temps d'agitation durant nos essais est de 5 heures pour le CAP et le CAG.

I.4.3. La cinétique d'adsorption

Pour étudier les cinétiques d'adsorption du Rouge Congo sur le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grain (CAG), en utilisant 2 béchers contenant un litre d'une solution de 30 mg/l colorant aux quelles nous ajoutons une masse d'adsorbant égale à 0,5 g/l pour le CAP et le CAG dans l'eau distillée.

Les solutions ont été agitées sur des agitateurs magnétiques pendant 5 heures puis filtrées. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique restant en solution. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

La figure 11 présente un schéma général de l'essai.



Figure 11: Cinétique d'adsorption du RC sur le CAP et le CAG et la Pompe de filtration sous vide

I.4.4. Influence de différents paramètres réactionnels

L'optimisation de l'adsorption a nécessité l'étude de l'influence de différents paramètres réactionnels tel que :

I.4.4.1. Effet de la variation du pH

Le pH initial des solutions colorés est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption (*Tavlieva et al, 2013*), il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer :

- 1) la charge de la surface de l'adsorbant,
- 2) le degré d'ionisation de l'adsorbat
- 3) le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (*Nandi et al, 2009*).

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du RC par le CAP et le CAG en utilisant 30mg/l de concentration du colorant pour des pH différents (2, 4, 6, 8, 10), et un temps de contact de 5 heures, la quantité de charbon actif utilisée est 0,5g. L'ajustement du pH se fait par l'ajout du HCl ou le NaOH.

I.4.4.2. Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale

Dans ces essais, nous avons d'une part fixé la masse du charbon actif à 0,5 g et on a fait varier la concentration du Rouge Congo dans la gamme de 10 à 60 mg/l.

D'autre part, nous avons fixé la teneur du Rouge Congo à 30 mg/l et nous avons fait varier la masse du CAP et du CAG de 0,1 à 2 g/l.

Pour l'ensemble de nos essais la quantité du colorant adsorbé et le rendement d'élimination du colorant sont donnés par les formules suivantes:

❖ La quantité adsorbée

Le calcul de la quantité de soluté adsorbée est obtenu par la formule suivante :

$$Q = (C_0 - C_e) * V / m$$

C_0 : la concentration initiale de soluté en mg/L

C_e : la concentration résiduelle de soluté en mg/L

m : la masse de l'adsorbant en g

❖ Le rendement d'adsorption

Le rendement (R%) d'adsorption a été déterminé par le calcul du taux d'élimination du polluant étudié par la relation suivante :

$$R \% = (C_0 - C_f) * 100 / C_0$$

C_0 : concentration initiale du colorant (Rouge Congo) (mg/l)

C_f : concentration finale du colorant (Rouge Congo) (mg/l)

I.5.Méthodes de dosage des paramètres physicochimiques**a) Température :**

On mesure la température de l'eau à l'aide d'un thermomètre gradué à 1/10.

b) pH

On mesure le pH d'une eau à l'aide d'un pH mètre (CONSORT c 933). Avant chaque essai. On effectue son étalonnage avec des solutions tampons de pH 4 et 7.

c) Conductivité

On mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique (BIOBLOCK Scientific LF315), exprimée en $\mu\text{s}/\text{cm}$ ou en ms/cm .

d) Dureté totale

La dureté totale ou titre hydrométrique (TH) est la somme des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} . Elle est dosée par complexométrie en présence de l'E.D.T.A comme indicateur. Et cela en milieu alcalin tamponné à $\text{pH}=10$. Car c'est à cette valeur que le complexe E.D.T.A est plus stable (*Rodier, 2009*)

e) Dureté calcique

Pour déterminer la dureté calcique. On emploie le plus souvent une variante de la méthode complexométrique.

On utilise l'E.D.T.A en présence de NaOH. Et cela à $\text{pH} = 10$. Et la température de l'échantillon est de 25 à 30 °C. L'indicateur coloré est la murexide (*Rodier, 2009*).

f) Dosage de chlorures

Les chlorures sont dosés par volumétrie. Par la méthode de Mohr (*Rodier, 2009*).

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons essayé de présenter d'une part le matériel et les méthodes d'analyse qui ont été utilisés au cours de cette étude. D'autre part de donner un aperçu détaillé sur la description des essais réalisés. Les résultats obtenus selon ces méthodes d'analyses seront illustrés, interprétés et discutés dans le prochain chapitre.

-
- **Venkat. S, Vijay Babu .P V, (2013)**, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol 44 , p81–88.
 - **Tavlieva .M.P, Genieva. S. D, Georgieva. V.G, Vlaev L.T, (2013)**, Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface Science 409, 112–122.
 - **Nandi. B.K, Goswami A, Purkait. M.K, (2009)**, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 387-395.
 - **Rodier. J, (2009)**, L'analyse de l'eau.9^{ème} édition, Ed Dunod. Paris.

II.1. Introduction

Dans ce présent chapitre, nous nous sommes proposés d'examiner les performances de deux charbons actifs commerciales l'une en poudre et le deuxième en grains dans la rétention et /ou la décoloration d'un colorant diazoïque à caractère anionique nommé Rouge Congo connu très souvent dans les industries textiles.

Nous avons été amenés à évaluer les différents paramètres relatifs à la variation du temps d'agitation et d'autres paramètres à savoir la variation de la teneur initiale du colorant et de l'adsorbant ainsi que la variation du pH du traitement. Différents modèles gouvernent la cinétique et les isothermes d'adsorption (Langmuir et Freundlich).

II.2. Cinétique d'adsorption

Une interaction résulte de la mise en contact d'une suspension du charbon actif en poudre avec le colorant. L'étude de l'adsorption du Rouge Congo sur ce support, implique la détermination du temps contact ou d'équilibre, temps qui correspond à l'équilibre de l'adsorption (état de saturation du support par le substrat). Ainsi la détermination de ce dernier, permettra l'établissement des autres paramètres d'adsorption qui sont indispensables pour l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption qui définit le type de cette dernière (mono ou multicouches).

La cinétique d'adsorption de notre substrat sur le charbon actif en poudre et en grains a été réalisée à pH initial de la solution, pour une concentration initiale du colorant de $C_0 = 30$ mg/l et avec une quantité de charbon actif de 0,50 g/l. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, filtrés et passé au spectrophotomètre. Les figures 12 et 13 représentent la variation du pourcentage de molécules adsorbées au cours du temps.

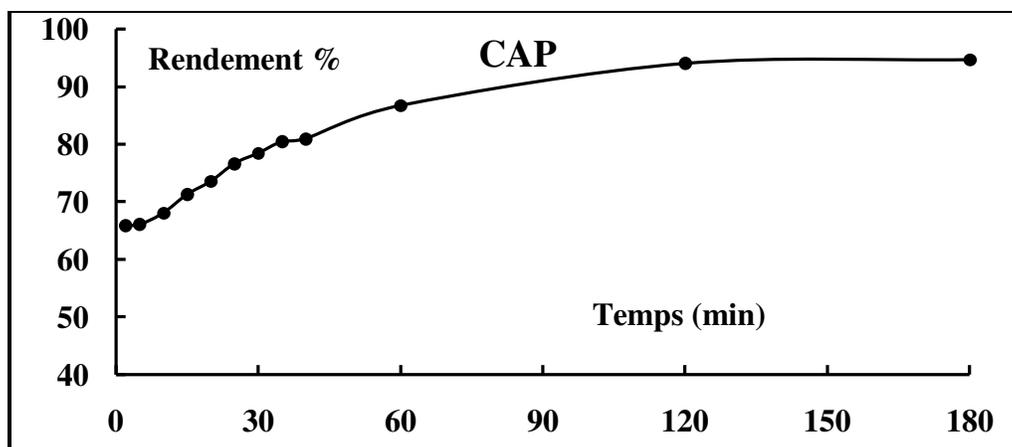


Figure 12: Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur charbon actif en poudre, [RC] = 30 mg/l [CAP] = 0,50 g

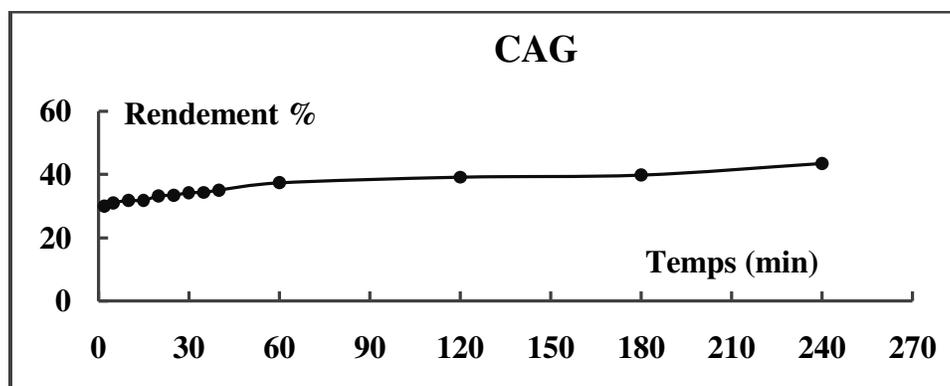


Figure 13: Cinétique d'adsorption du Rouge Congo (RC) sur charbon actif en grain, [RC] = 30 mg/l [CAG] = 0,50 g

D'après l'allure des courbes des figures 12 et 13 du suivi de l'élimination du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grains en fonction du temps d'agitation on remarque que :

- Pour le charbon actif en poudre le phénomène d'adsorption est assez rapide puisque pas moins de 65% du colorant présent dans la solution est séquestré à la surface du support adsorbant au bout de 10 min. Le processus d'élimination du Rouge Congo progresse de

façon monotone avec le temps jusqu'à un optimum d'élimination de 94,74%. Ainsi, l'équilibre est atteint au bout de 180 minutes de temps de contact.

- Pour le charbon actif en grains le phénomène est assez long, pendant 10 min l'élimination du Rouge Congo est de l'ordre de 32%. Le rendement optimal de 43,33% est obtenu pendant un temps d'équilibre de 240 minutes.

Au vu de nos résultats nous pouvons dire peut-être que :

- Le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis du plomb. Ceci peut être interprété par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre ($658 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à celui en grains ($550 \text{ m}^2/\text{g}$).
- Pour les deux adsorbants la phase rapide signifie qu'il y a une fixation Rouge Congo à la surface de l'adsorbant et correspondant au transfert de masse externe qui est rapide. La phase lente signifie qu'il y a un transfert de masse interne de l'adsorbant, ceci correspond généralement à un phénomène de diffusion dans la porosité interne de l'adsorbant.

Il est important de signaler que nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de *Somasekhara et al, (2012)* au cours de l'élimination de Rouge Congo par adsorption sur un biomatériau ou ils sont enregistrés un temps de contact de 3 heures voire 7 heures.

Selon *Hasnain, (2007)* ; *Özacar, (2003)* ; *Sun et Xu, (1997)* et *Merzoug, (2014)*, ce temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant, il augmente avec l'augmentation de la concentration et inversement. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration.

II.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces charbons actifs dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté trois modèles de cinétique :

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre, de pseudo-second-ordre, et la diffusion intraparticule.

II.3.1. Modèle cinétique pseudo-premier ordre

Comme nous l'avons exposé dans la partie bibliographique, ce modèle s'exprime selon la forme suivante (*Ho et al, 2000*):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

Les valeurs de k_1 et q_e ont été déterminées à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la courbe qui représente $\log(q_e - q_t)$ par rapport à t (figures 14 et 15), et sont regroupées dans le tableau 4 avec le coefficient de corrélation de l'ajustement linéaire R^2 .

Au vu de ces résultats, nous avons pu remarquer qu'il n'y a pas une concordance entre les quantités calculées et les quantités expérimentales, malgré les valeurs élevées de R^2 .

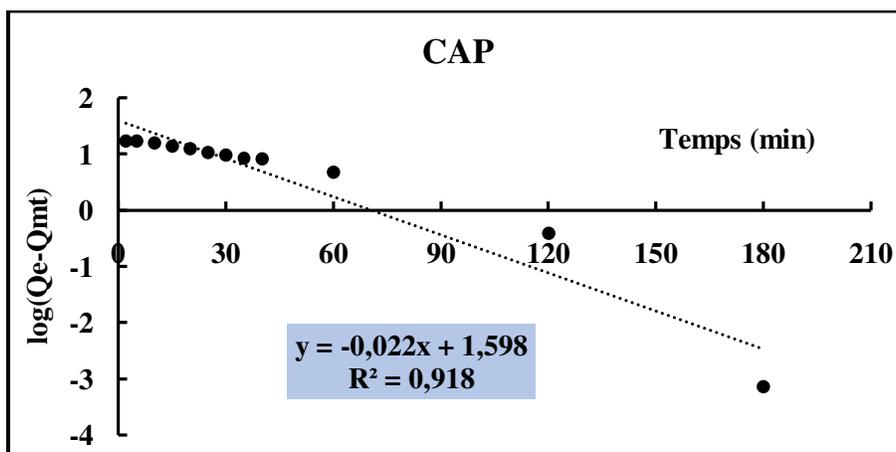


Figure 14 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre ($[RC]_0 = 30 \text{ mg/l}$); CAP = 0,50 g/l).

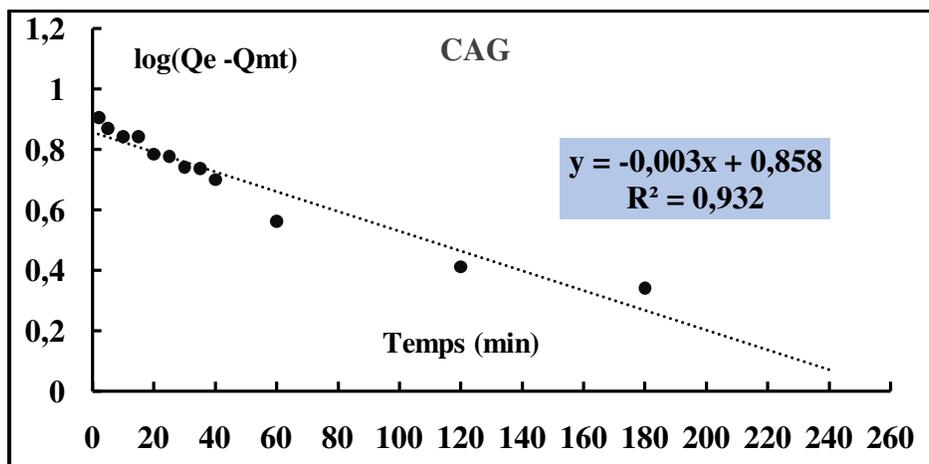


Figure 15 : Modèles Pseudo-premier ordre de la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains ($[RC]_0 = 30 \text{ mg/l}$; CAG = 0,50 g/l).

II.3.2 Modèle cinétique pseudo-second ordre

Comme nous l'avons évoqué dans la partie bibliographique, ce modèle s'exprime comme suit (Ho et Mc Kay, 1998) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Les paramètres cinétiques pour ce modèle (k_2 , q_e) ont été déterminés par le traçage de la courbe t/q en fonction du temps. Les courbes d'ajustement sont représentées dans la figure 16 et 17 et les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 5.

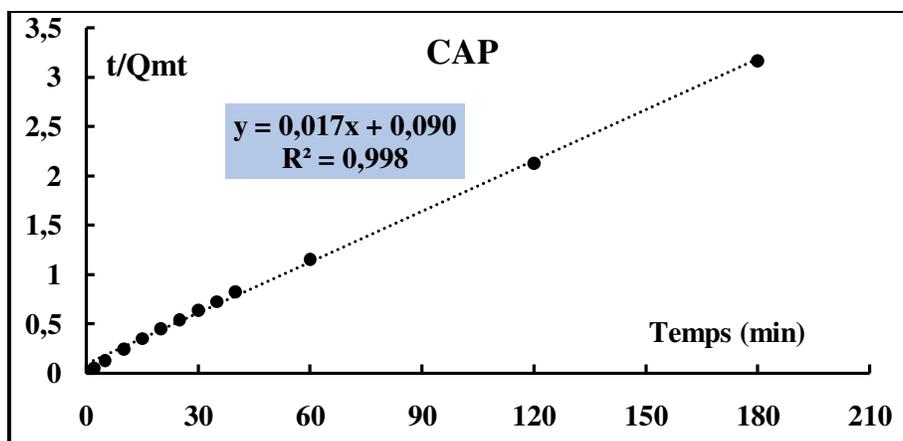


Figure 16 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d’adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre ($[RC]_0 = 30 \text{ mg/l}$);CAP = 0,50 g/l).

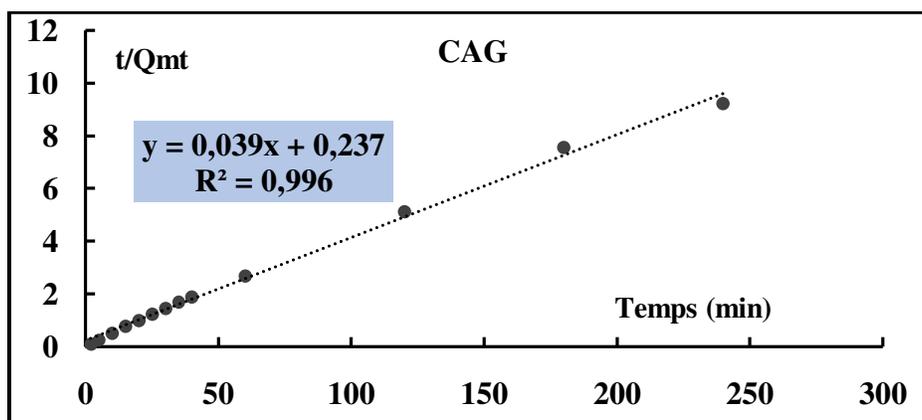


Figure 17 : Modèles Pseudo-second ordre de la cinétique d’adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains ($[RC]_0 = 30 \text{ mg/l}$);CAG = 0,50 g/l).

Tableau 4 : Paramètres des modèles cinétiques d’adsorption Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grains

Eau	$q_{e \text{ exp}}$ (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo – premier ordre			Modèle cinétique Pseudo-Second ordre		
		K_1 (l/min)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	R^2	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	K_2 (g/min. mg)	R^2
CAP	56,83	0,052	39,67	0,9184	58,14	0,00327	0,9983
CAG	26	0,0076	7,218	0,9325	25,64	0,0064	0,9962

Contrairement au modèle précédent de pseudo-premier ordre, l'exploitation des données cinétiques dans l'équation pseudo-second ordre a montré l'existence d'une bonne linéarité avec un coefficient R^2 élevée.

L'analyse de ces données a montré que la cinétique d'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grains peut suivre le modèle cinétique de pseudo-second ordre. Car les valeurs de la quantité de sorption expérimentale coïncident avec les valeurs calculées. Ce modèle suggère que le processus d'adsorption peut être une chimisorption (*Qi Zhou et al, 2012*).

II.3.3. Modèle de diffusion intraparticule

La molécule du Rouge Congo est probablement transportée dans les particules des adsorbants (charbon actif en poudre et en grains) par un processus de diffusion intraparticulaire à cause de la porosité des charbons actifs. Rappelant que ces trois étapes qui sont impliquées durant le processus d'adsorption par l'adsorbant poreux :

- I) Transfert de la molécule adsorbée du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant (diffusion externe).
- II) Pénétration de la molécule adsorbée à l'intérieur des pores de l'adsorbant (diffusion intraparticule, dans les pores).
- III) Adsorption de la molécule sur la surface interne de pore (*MaJ et al, 2012*)

Pour comprendre le mécanisme d'adsorption du colorant Rouge Congo on utilise l'équation de Weber et Morris (*Weber et Morris, 1963*):

$$qt = k_{int}t^{1/2} + Ci$$

Les résultats obtenus sont présentés sur les courbes des figures 18 et 19.

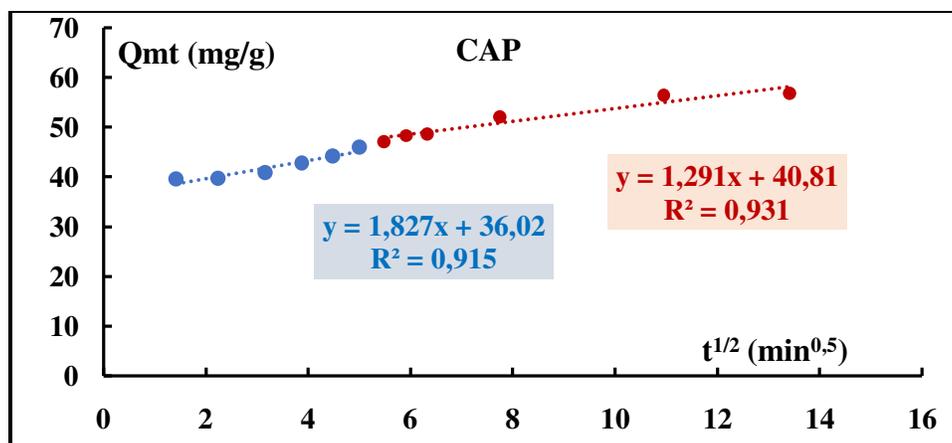


Figure 18: Modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre [RC] =30 mg/l); CAP = 0,5 g/l).

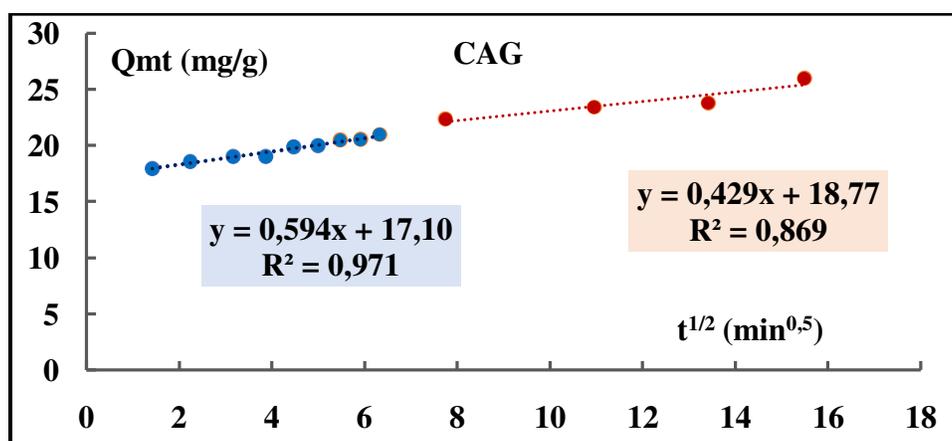


Figure 19: Modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en grains [RC] =30 mg/l); CAG = 0,5 g/l).

Selon *Webber et Morris (1963)*, si la courbe $qt = f(t^{0.5})$ ne passe pas par l'origine, «C » sera différent de 0. Ceci indique la présence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire, l'adhérence à la surface de la diffusion externe et l'adsorbat à la surface externe de l'adsorbant). Ainsi, la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule étape limitante de l'adsorption et la vitesse d'adsorption est contrôlée par un autre mécanisme.

Dans ce contexte, les droites que nous avons obtenues ne passe pas par l'origine et la double linéarité est bien observée sur la courbe $q_e=f(t^{0.5})$ aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

Le tableau 5 présente les paramètres du modèle de la diffusion intraparticule ou nous avons bien enregistré que les valeurs du coefficient K_{int} sont très faibles aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Ce qui montre une autre fois la rapidité du mécanisme (tableau 5).

Tableau 5: Paramètres du modèle de la diffusion intraparticule de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur charbon actif en poudre et en grain

		$K_{int}(mg /g/min^{1/2})$	C_i	R^2
CAP	1er étape	1,8276	36,022	0,9153
	2eme étape	1,2914	40,818	0,9315
CAG	1er étape	0,5944	17,108	0,9718
	2eme étape	0,4297	18,776	0,8695

II.4. Variation de la teneur initiale du Rouge Congo

À pH non ajusté, nous avons suivi l'évolution du rendement d'élimination du Rouge Congo pour une dose constante du charbon actif en poudre et en grains de 0,5 g/l et des teneurs variables en Rouge Congo (10 à 60 mg/l). La mesure de la teneur résiduelle en Rouge Congo de l'échantillon traité a été effectuée après 180 minutes et 240 minutes du temps de contact respectivement pour le CAP et CAG. L'ensemble de nos résultats sont présenté sur les courbes des figures 20 et 21.

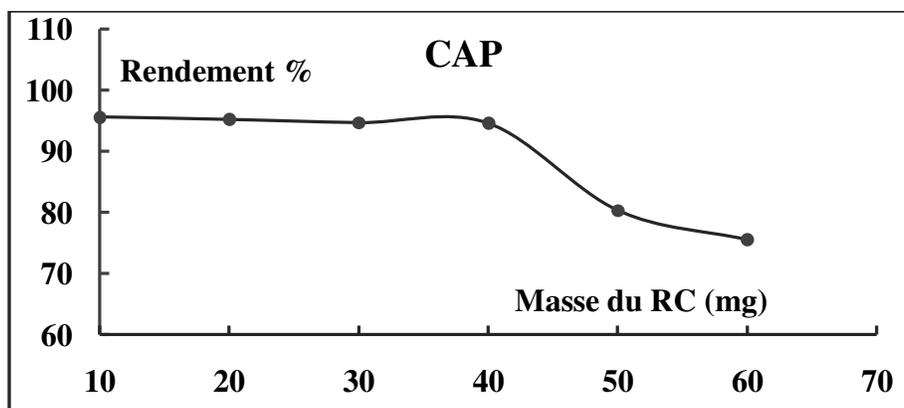


Figure 20 : Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la variation de la teneur initiale Rouge Congo (dose du charbon actif et en poudre = 0,50 g/l)

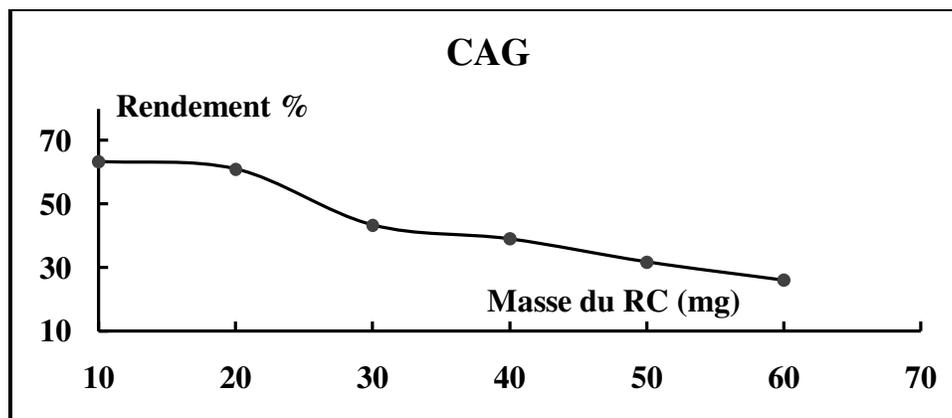


Figure 21 : Evolution de l'efficacité de traitement en fonction de la variation de la teneur initiale Rouge Congo (dose du charbon actif et en grains = 0,50 g/l).

Les résultats des figures 20 et 21, montrent que la concentration en colorant a un effet certain sur le taux de décoloration (élimination de la couleur). En fait plus la concentration en polluant est forte plus la décoloration est lente, ce qui est prévisible. Après 180 minutes et 240 minutes de traitement, nous arrivons à décolorer par le charbon actif en poudre à un taux de 95,61% ; 95,24% et à 94,63% et de 63,41 ; 60,976 ; 43,33 pour le charbon actif en grains respectivement pour les concentrations 10 ; 20 et 30 mg/l.

L'étude de cet effet a montré que la décoloration de la solution et donc la dégradation du substrat, augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. Pour une concentration initiale de 10 mg/l on a une meilleure élimination. Tandis que pour des concentrations un peu plus supérieures (20 et 40 mg/l), la différence n'est pas sensible.

Pour des concentrations supérieures à 40 mg/l voir 60 mg/l, on note diminution plus au moins remarquable de l'efficacité du procédé aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains.

Il est important de signaler que l'ensemble de nos résultats est comparable à ceux obtenus par *Somasekhara et al, (2012)* ; *Venkat et al, (2013)* ; *Merzoug, (2014)* au cours de l'élimination du Rouge Congo sur différents matériaux adsorbants.

II.5. Effet de la variation du pH

Les essais ont été réalisés en présence d'une concentration constante en Rouge Congo (30mg/l), et la dose des deux charbons actifs (0,5 g/l). Toute en variant le pH du milieu dans un intervalle allant de 2 à 10. Rappelant que, pH des solutions a été ajusté successivement par rajout de l'acide chlorhydrique pour avoir les pH acides et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour avoir le pH basique (alcalin). La préparation des solutions acides et bases se fait à une concentration 0,1 fois normale.

Le pH des solutions est maintenu constant durant les 180 minutes et les 240 minutes d'agitation (temps d'équilibre) respectivement pour le charbon actif en poudre et en grains. À l'équilibre les résultats obtenus sont présentés sur les histogrammes de la figure 22.

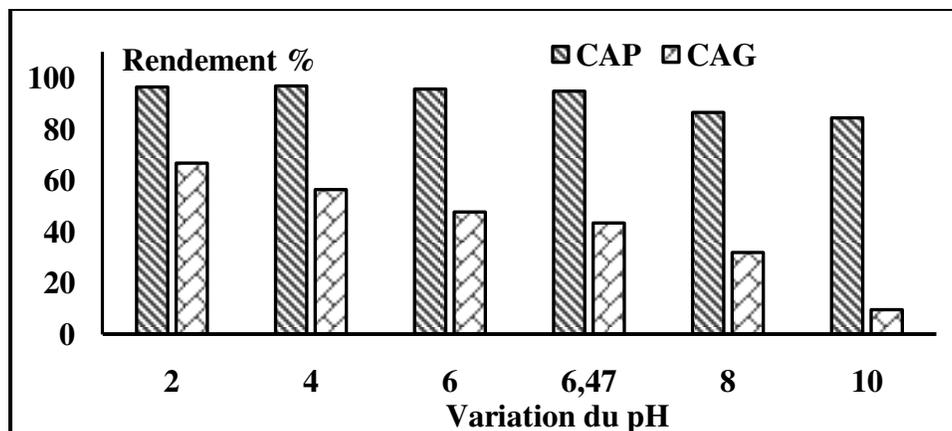


Figure 22 : Effet de la variation du pH du traitement sur l'élimination du Rouge Congo par adsorption sur charbon actif ([CAP] = [CAG] = 0,50 g/l ; [RC] = 30 mg/l)

A travers nos résultats on remarque que le Rouge Congo colorant anionique montre une sorption élevée en dessous de pH 4.

Ce comportement à l'adsorption du Rouge Congo, peut s'expliquer selon (*Namasivayam et al, 2001 ; Annadurai et al, 2002 ; Batzias et Sidiras, 2004 ; O'zacar, 2005 et Merzoug, 2014*), par le fait que le maximum d'adsorption du RC est à pH 4 et en dessous. Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H⁺ en solution, ce qui donne au matériau une charge de surface positive, de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de surface et les charges anioniques des molécules de RC d'où la forte capacité d'adsorption qui avoisine les 100% en particulier pour le charbon actif en poudre.

Il est important de signaler qu'au cours de nos essais on a remarqué qu'avec la variation du pH du 2 à 10, la solution change du rouge au bleu foncé. Cette observation pourra être confirmée par certains chercheurs (*Annadurai et al, 2002 ; Merzoug, 2014*) qui suggèrent que le RC colorant diazo (pH libre = 7) change du rouge au bleu foncé, de même qu'à pH supérieur à 10 ; donc, le RC rouge d'origine, change de coloration.

II.6. Effet de la variation de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le colorant Rouge Congo et sur charbon actif en poudre et en grains. Pour aboutir à notre objectif nous avons fixé la concentration du colorant à 30 mg/l et nous avons varié la masse de l'adsorbant à un intervalle allant de 0,10 à 2g. Au temps d'équilibre les résultats sont présentés sur les courbes de la figure 23.

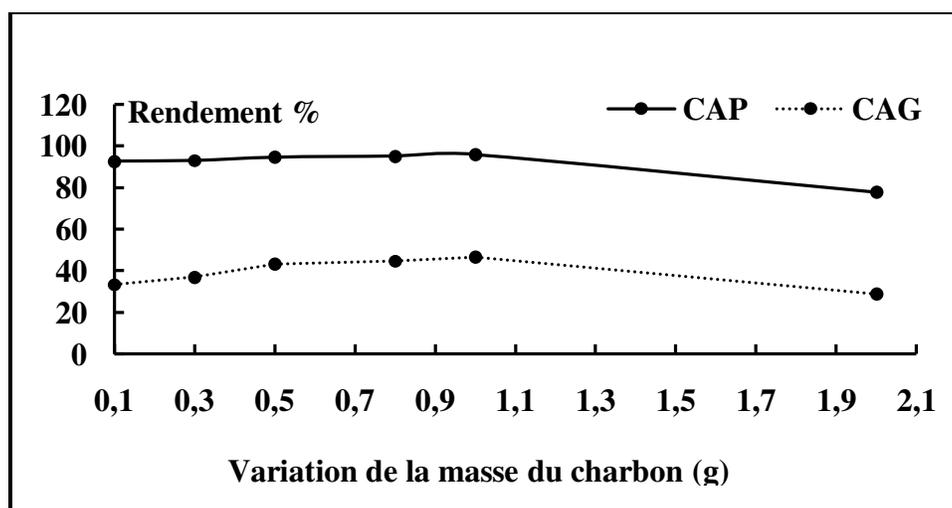


Figure 23 : Effet de la variation de la masse d'adsorption sur l'élimination du Rouge Congo

La figure 23, montre une augmentation de l'adsorption du RC en fonction de la masse du charbon actif en poudre et en grains ajoutée dans le milieu réactionnel. Pour ces deux adsorbants, la masse optimale du charbon actif est de 1,0 g pour le poudre et pour celui en grains. Cette masse est accompagnée par une quantité s'adsorption de 96,00% et de 46,7% respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains.

Au vu de nos résultats et conformément aux travaux qui ont été réalisé par (*Mane et al, 2007 ; Hui et al, 2011*).

Selon *Gupta et al, (2005) et Tsai et al, (2007)*, ils ont bien enregistré d'une part que, l'augmentation du taux de réduction des colorants avec l'augmentation de la masse d'adsorbant est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites. D'autre part, une grande quantité

d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant

D'après (figures 23 et 24) on observe aussi que nos résultats mettent en relief l'affinité de ce colorant du Rouge Congo vis-à-vis du charbon actif en poudre. Ceci peut être expliqué par une différence au niveau de la nature des interactions entre les sites superficiels du matériau et par une différence au niveau de la surface totale de l'adsorption et sa porosité

II.7. Détermination des isothermes d'adsorption

Nous avons suivi l'élimination du Rouge Congo en fonction de la variation de la masse des adsorbants (charbon actif en poudre et en grains). Nous avons pu ainsi tracer les isothermes correspondantes, celles de Langmuir et de Freundlich déjà définies en bibliographie.

Rappelant que les deux modèles sont définis comme suit :

- Loi de Freundlich :

$$q = \frac{x}{m} = K C e^{1/n}$$

- Loi de Langmuir :

$$q = \frac{x}{m} = \frac{q_m b C e}{1 + b C e}$$

Ce : c'est la concentration de plomb à l'équilibre (mg/l)

x = (Co - Ce) : est la quantité du Rouge Congo fixée (mg/l)

m : est la masse d'adsorbant (g)

qm : est la capacité ultime d'adsorption (mg/g)

K, n, b : sont des constantes d'adsorption

Les figures 24 et 25 montrent la représentation de ces isothermes sous leurs formes linéarisées :

- Loi de Freundlich :

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log C e$$

- Loi de Langmuir :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{qm} + \frac{1}{qm b} \times \frac{1}{Ce}$$

Cette exploitation est réalisée en considérant des concentrations variables en charbon actif (0,10 à 2g/l), une concentration en Rouge Congo de 30 mg/l. Les figures 24 et 25 présentent nos résultats.

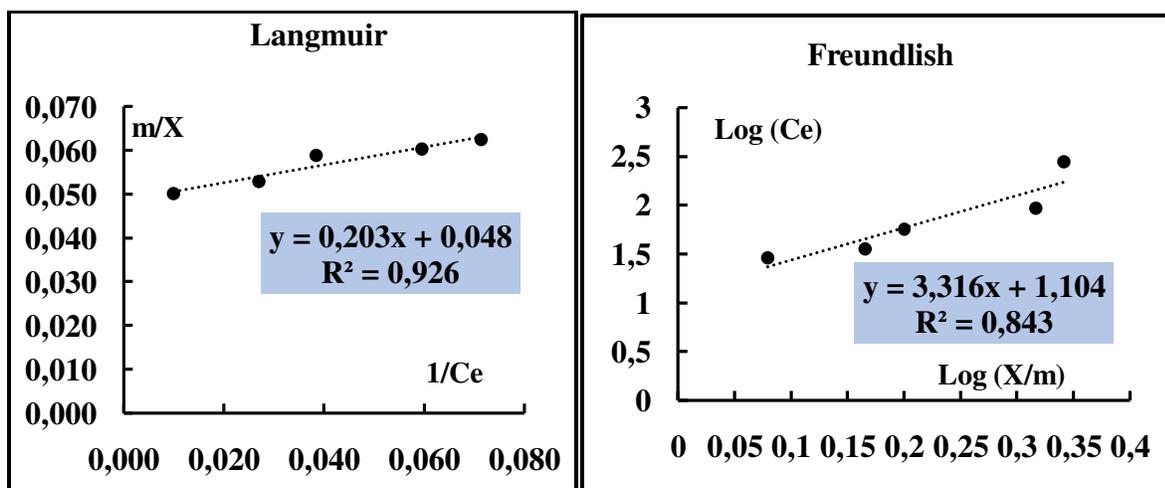


Figure 24: Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif en poudre

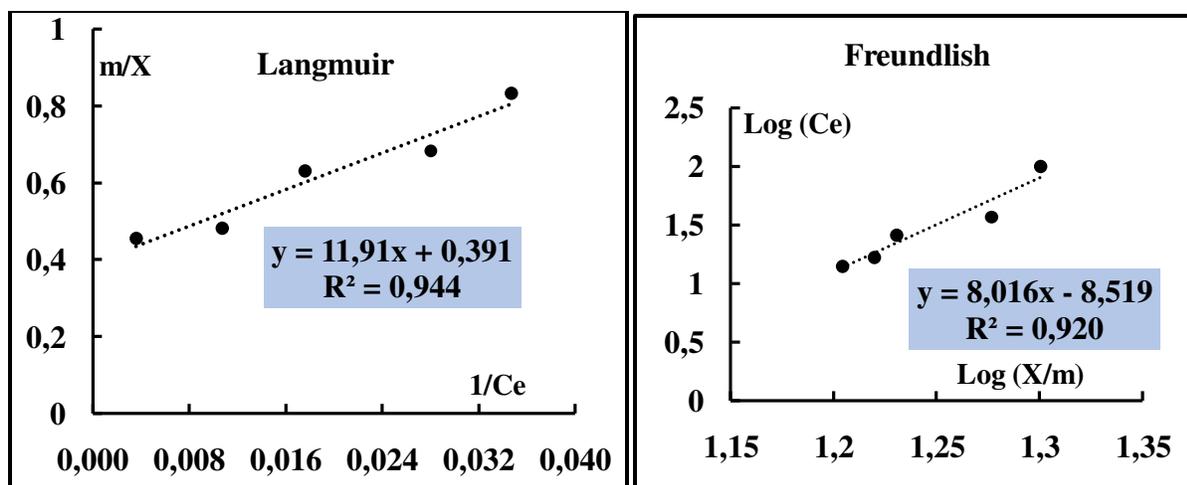


Figure 25: Isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du Rouge Congo sur charbon actif en grains

Selon ces courbes (figures 24 et 25) on constate que, les tracés de nos isothermes montrent que, ce sont des droites avec un coefficient de corrélation ($R^2\%$) proche de 1. Ce qui indique que, les modèles de Freundlich et de Langmuir conviennent pour décrire la fixation du Rouge Congo quel que soit la nature du charbon actif que nous avons testé et que la rétention leur rétention obéit bien au phénomène d'adsorption.

En effet, l'exploitation de la formule $q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir, nous a permis de déduire les principaux paramètres d'adsorption caractérisant chaque modèle. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Constante d'adsorption des modèles de Freundlich et Langmuir du Rouge Congo

Adsorbant	Freundlich				Langmuir			
	n	k	R^2 (%)	1/n	b (mg-1)	qm(mg/g)	R^2 (%)	RL
CAP	0,301	12,72	0,844	3,32	0,278	20,62	0,9263	0,409
CAG	0,125	-	0,9205	8,016	0,033	2,555	0,9448	0,85

En se basant sur nos résultats (tableau 6), nous pouvons dire que :

Pour la loi de Langmuir :

La capacité maximale d'absorption du Rouge Congo était d'environ 20,62 mg g⁻¹ pour le charbon actif en poudre. Cette absorption du Rouge Congo est supérieure à celle du charbon actif (2,55 mg g⁻¹) en grains. Cette capacité est globalement corrélable au rendement d'élimination du plomb sur le CAP et celui en grains.

De même, nous avons enregistré aussi que le paramètre R_L est toujours inférieur à 1. Donc l'adsorption est favorable.

$$R_L \text{ est donnée par la formule suivante : } R_L = \frac{1}{1 + bC_0}$$

Sachant que R_L qui est la constante d'équilibre, nous renseigne sur le phénomène d'adsorption

(Ming-Liang et Guy. 1993) si :

- $R_L > 1$: L'adsorption n'est pas favorable
- R_L entre 0 et 1 : L'adsorption est favorable

Pour la loi de Freundlich :

De la même manière, dans le modèle de Freundlich (tableau 6) le paramètre d'intensité, $1/n$ est inférieur à 1, indique que l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.

II.8. Conclusion

L'objectif global de ce chapitre est de tester les performances du charbon actif en poudre et en grains sur l'élimination du Rouge Congo en eau distillée.

Les résultats que nous avons obtenus ont bien montré que :

- Les cinétiques d'élimination du Rouge Congo ont enregistré des très bons rendements pour le charbon actif en poudre (94,72%) contrairement à celui obtenu sur charbon actif

en grains. Le temps d'équilibre est de 180 minutes et 240 minutes respectivement pour le charbon actif en poudre et celui en grains.

- Très bonne élimination a pH du traitement acide et dans la gamme de faible teneur initiale en Rouge Congo.
- Pour la variation de la masse du charbon actif en poudre et en grains l'élimination optimale du colorant est pour 1 g du charbon.
- L'application du modèle des isotherme de Langmuir et de Freundlich enregistre que la rétention leur du Rouge Congo sur les deux charbons actifs obéit bien au phénomène d'adsorption.

- **Annadurai. G, Juang. R.S, Lee. D.J, (2002)**, Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater. B* 92, p263–274.
- **Gupta. V.K, Mittal .A, et Gajbe. V, (2005)**, Adsorption and desorption studies of water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials. *J. Colloid. Interf. Sci*, 284, 89- 98.
- **Hasnain. Isa M, Siew Lang. L, Asaari. F A H, Aziz. H A, Azam Ramli. N, Dhas .J P A, (2007)**, Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. *Dyes Pigments* 74, p446–453.
- **Ho. Y.S, McKay. G, (1998)**, Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents *Transicheme*, Vol 76, (Part B), pp. 332-340.
- **Hui Deng, Jianjiang .Lu, Guoxue. Li, Genlin Zhang, Xugen Wang, (2011)**, Adsorption of methylene blue on adsorbent materials produced from cotton stalk. *Chemical Engineering Journal*, 172, p326– 334.
- **Ma. J, Yu. F, Lzhou .L, Jin .M.X, Yang .J.S, Luan .Y.H, Tang. H.B, Fan. Z.W, Yuan J.H,(2012)**, Chen. Enhanced adsorption removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes. *Appl. Mater. Interfaces* 4 5749-5760.
- **Mane .Vs, Mall .Id, Shrivastava. Vc, (2007)**, Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution, *Dyes Pigments*, 73 : 269.
- **Merzoug. N, (2014)**, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, en Chimie physique et analytique. Option traitement des eaux et Environnement. Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras.
- **Ming-Liang, Z. & Guy, M. (1993)**. Comparaison of different adsorption kinetic models on granular activated carbon in batch reactor 'Water treatment, 8(1993) 403-420, 1993.
- **Namasivayam. C, Kumar. M D, Begum. R A, (2001)**, Waste 'coir pith' a potential biomass for the treatment of dyeing wastewaters, *Biomater. Bioenerg.*, 21, p477–483.
- **Ozacar. M, (2003)**, Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive, *Cem. Concr. Res*, 33, p1583–1587.
- **QI Zhou, Xinze Wang, JianyongLiu , Ling Zhang , (2012)**. Phosphorus removal from wastewater using nano-particulates of hydrated ferric oxide doped activated carbon fiber prepared by Sol–Gel method. *Chemical Engineering Journal* 200–202, 619–626.

-
- **Somasekhara. R M C, Sivaramakrishna. L, Varada Reddy .A, (2012)** , The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium, Journal of Hazardous Materials, p203.-204, p118– 127.
 - **Sun. G, Xu. X, (1997)**, Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. Vol36, p808-812.
 - **Tsai. W.T, Hsu. H.C, T.Yi . Su, K.Yu . Lin, Ming Lin .C, Et Dai T.H, (2007)**, The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite. J. Hazard.Mater, 147, 1056-1062.
 - **Venkat .S , Vijay Babu. P V, (2013)**, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol 44 , p81–88.
 - **Weber.W.J, Morris. J.C, (1963)**, Kinetic of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Div. ASCE 89, 31-59.