



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE EPOPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ KASDI MERBAH OUARGLA

Faculté des sciences appliquées

Département de Génie des procédés

Mémoire

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences et Technologies

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté Par : Bennaceur Abir & Nahoui Aziza

Thème :

**Valorisation des déchets agro-alimentaire
cas des pétioles de palmier (Kornaf).**

Devant le jury composé de :

Dr. BEBBA Ahmed Abd Elhafid	UKM Ouargla	Pr	Président
Dr. ZIGHMI Souad	UKM Ouargla	MCB	Examineur
Dr. GOUDJIL Med. Bilal	UKM Ouargla	MCB	Encadreur

Année Universitaire : 2018/2019





Dédicaces

La joie de terminer ce rêve, qui me fatiguait et poussait mon âge pour le réaliser, a été réalisée et mêlée de larmes de joie j'attendais mon âge qui a passé.

Nos jours ont franchi une étape et nous célébrons maintenant les fruits d'un voyage d'années au cours duquel notre objectif était clair et nous nous efforçons chaque jour de le réaliser et de l'atteindre, peu importe la difficulté de notre parcours. Nous sommes arrivés avec un flambeau de connaissances et nous nous en occuperons pour ne pas les éteindre. Et puis je remercie le cœur de l'affection qui a été à mes côtés toutes les étapes qui passaient du goût et de la souffrance et était une bougie allumée pour illuminer Derby et grâce à tout mon crédit pour mon père qui m'a appris l'ascension et ses yeux me regardant et m'a aidé dans toutes les étapes de ma vie, l'œil de l'œil Votre fille a gradué et réalisé votre rêve Souhaitez-moi du succès et du succès frère Mon cher frère et ma sœur, et moi aussi, je dédie mes diplômes à tous ceux qui ont une empreinte digitale dans ma vie, mon grand-père et ma grand-mère, que Dieu leur rende pitié, et mes sœurs, en leur nom et en mon nom, vous avez tout l'amour et le respect, A notre Encadreur M^{ed} Bilal Goudjil. Merci à tous ceux qui m'ont soutenu et qui ont souhaité ma réussite et mon succès.

Aujourd'hui s'achève le voyage que nous avons souffert et après un certain temps nous lui raconterons des souvenirs de nous avec des personnes que nous ne connaîtrions pas sans notre carrière scientifique.

Aziza Nahoui



Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi mon père.

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; maman que j'adore.

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à tous mes frères et mes sœurs et ma famille.

A notre Encadreur Med. Bilal Goudjil.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon chemin d'étude supérieures, mes amiables amis et collègues d'étude.

ABIR

Remerciements

*On remercie **dieu** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Dr.Med. Bilal Goudjil**, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.*

*Nos plus sincères remerciements vont également **Dr. ZIGHMI Souad (MCB)** ; **Dr. Bebba Ahmed Abd ELhafid (Pr)** Pour d'avoir accepté de participer à ce jury.*

*Nos vifs remerciements vont également aux responsables du laboratoire de l'Université Kasdi Merbah Ouargla : **Asma Ayachi Omar**, **Sihem Meflah** et **Amar Gadja** pour leur bonne humeur et l'esprit d'équipe et de coopération qu'ils n'ont cessé de manifester à nos égards durant ce travail.*

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Sommaire :

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : généralités sur les colorants	3
I.1.Introduction :.....	3
I.2. Généralités sur les colorants :	3
I.2.1. Historique des colorants :.....	3
I.2.2. Définition du colorant :	4
I.2.3. Classification des colorants :.....	4
I.2.4. Les Colorants azoïques :	5
I.2.5. Toxicité des colorants azoïques :	5
I.3.Aperçu sur le Rouge de Congo :.....	6
I.3.1. Historique :.....	6
I.3.2. Structure du Rouge de Congo :	6
I.3.3. Utilisation :.....	7
I.3.4. Toxicité :	7
Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.	8
II.1. Le phénomène d'adsorption :	8
II.1.1. Définition :.....	8
II.1.2. Types d'adsorption :.....	8
II.1.3. Description du mécanisme d'adsorption :.....	9
II.1.4. Isothermes d'adsorption :.....	10
II.1.5. Différents types d'isothermes d'adsorption :	11
II.1.6. Cinétique d'adsorption :.....	12
II.2. Les adsorbants :	14
II.2.1. Définition d'un adsorbant :	14
II.2.2. Les propriétés physiques des adsorbants :	14
II.2.3. Critères du choix d'un adsorbant :	15
II.3. Le Charbon Actif (CA) :	15
II.3.1. Fabrication :	16
II.3.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif :	17
II.3.4. Utilisation des charbons actifs :	18

II.4. Modélisation de l'équation d'adsorption :	19
Chapitre III : Matériels et méthodes.....	22
III.1. La biosorbant utilisé : pétioles de palmier (Kornaf) :	23
III.2. Le biosorbat utilisé : RC :	24
III.3. Analyse du RC par spectrophotomètre :	26
III.4. Etude de cinétique d'adsorption de RC sur les pétioles de palmier :	26
III.5. Optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption :	26
III.6. Préparation de charbon actif à partir des pétioles de palmier :	29
III.7. Formules de calcul :	30
Chapitre IV : Résultats et discussions	33
IV.1. La courbe d'étalonnage :	33
IV.2. Résultats d'analyse des essais d'adsorption :	33
IV.2.1. Effet de la concentration de colorant :	33
IV.2.2. Effet de la quantité des pétioles de palmier :	34
IV.2.3. Effet de pH sur l'adsorption du RC :	35
IV.2.4. Effet de la température sur l'adsorption du RC :	36
IV.3. Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption :	36
IV.4. Résultats d'analyse des essais d'adsorption sur CA :	38
IV.5. Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption de CA :	43
IV.6. Etude cinétique :	46
Conclusion générale :	57
Références bibliographiques :	58

Listes des tableaux

Tableau I.1 :	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	04
Tableau I.2 :	Caractéristiques et propriétés physico-chimiques du Rouge de Congo.....	06
Tableau II.1 :	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	09
Tableau II.2 :	Les formes linéaires des isothermes de Langmuir et Freundlich.....	20
Tableau IV.1 :	Les paramètres du modèle de Langmuir.....	39
Tableau IV.2 :	Paramètres du modèle de Langmuir et le coefficient de corrélation.....	40
Tableau IV.3 :	Paramètres du modèle de Freundlich et le coefficient de corrélation.....	41
Tableau IV.4 :	Paramètres du modèle de Langmuir et le coefficient de corrélation.....	47
Tableau IV.5 :	Paramètres du modèle de Freundlich et le coefficient de corrélation ($X_{p1}, X_{p2}, X_{p3}, X_{p4}, X_{p5}$).....	49
Tableau IV.6 :	Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1 ^{er} ordre.....	50
Tableau IV.7 :	Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2 ^{ème} ordre.....	51
Tableau IV.8 :	Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire.....	52
Tableau IV.9:	Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1 ^{er} ordre.....	54
Tableau IV.10:	Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2 ^{ème} ordre.....	55
Tableau IV.11:	Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire.....	57

Liste des figures :

Figure I.1 : Formule chimique d'azoïque.....	5
Figure II.1: Les différentes étapes d'adsorption.....	10
Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	11
Figure II. 3 : Diagramme schématique de processus de la production du charbon actif	17
Figure III.1 : Protocole de travail.....	23
FigureIII.2 : Le pétiole de palmier.....	24
Figure III.3 : La solution mère.....	25
Figure III.4 : Spectrophotomètre UV-visible.....	26
Figure III.5 : Test d'effet de concentration de solution de RC sur la biosorption.....	27
Figure III.6 : Test d'effet de la quantité de kornaf.....	27
Figure III.7 : Exemple de mesure PH	29
Figure III.8: Les solutions aqueuses dans un agitateur.....	29
Figure III.9 : Test d'effet de la température.....	29
Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm.....	33
Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de RC sur l'adsorption.....	33
Figure IV.3 : Effet de la quantité de PP sur l'adsorption du RC.....	34
Figure IV.4 : Effet de pH sur l'adsorption de RC par les PP.....	35
FigureIV.5 : Effet de la température sur l'adsorption de RC.....	36
Figure IV.6 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir.....	37
Figure IV.7 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich	38

Figure IV.8 : (a) Effet de la concentration de colorant, (b) Effet de la quantité de CA, (c) Effet de pH et (d) Effet de la température, en fonction de temps (X_{p1})	39
Figure IV.9 : (a) Effet de la concentration de colorant, (b) Effet de la quantité de CA, (c) Effet de pH et (d) Effet de la température, en fonction de temps (X_{p2}).....	40
Figure IV.10 : Résultats d'analyse des essais d'adsorption, (a) Effet de concentration initial de RC, (b) Effet de quantité de CA, (c) Effet de pH et (d) Effet de température, en fonction de temps (X_{p3}).....	41
Figure IV.11 : (a) Effet de la concentration de RC, (b) Effet de la masse d'adsorbant, (c) Effet de pH et (d) Effet de la température.....	42
Figure IV.12 : (a) Effet de la concentration de RC, (b) Effet de la masse de CA, (c) Effet de pH, (d) Effet de température.....	43
Figure IV.13 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} , X_{p5}).....	44
Figure IV.14 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} , X_{p5}).....	45
Figure IV.15 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo premier ordre	46
Figure IV.16 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo second ordre	47
Figure IV.17 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle de diffusion intra-particulaire.....	48
Figure IV.18 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo premier ordre (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} , X_{p5}).....	49
Figure IV.19 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo second ordre (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} et X_{p5}).....	51
Figure IV.20 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle de diffusion intra-particulaire (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} et X_{p5}).....	52

Liste des Abréviations

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes :

➤ ABRÉVIATIONS :

RC : Rouge Congo

Pp : Pétioles de palmier

CA : Charbon Actif

Xp : Le rapport d'imprégnation

C.E.F.I.C : Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique

U.I.C.P.A : L'Union International de Chimie Pure et Appliquée

➤ SYMBOLES LATINS :

q_e : Quantité de soluté adsorbée (mg/g)

q_t : Quantité de soluté adsorbée à l'instant t

q_{max} : La quantité maximale d'adsorption (mg/g)

C₀ : Concentration massique initiale de soluté (mg/L)

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/L)

K₁ : Constante de vitesse du modèle de 1^{er} ordre (min⁻¹)

K₂ : Constante de vitesse du modèle de 2^{eme} ordre

K_d : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg/g.min^{-1/2})

K_L : Constante de Langmuir (L/mg)

K_F : Constante de Freundlich

R² : Coefficient de corrélation

t : Temps (min)

T : Température (°C)

m : Masse d'adsorbant utilisé (g)

V : volume de solution (L)

➤ **SYMBOLES GREQUES :**

λ : Longueur d'onde (nm)

ملخص:

في هذا العمل، نحن مهتمون بدراسة امتزاز صبغة الكونغو الحمراء، بواسطة أعناق النخيل، وهي مادة ماصة طبيعية ومتاحة. يتم أخذ العديد من العوامل (تركيز الكونغو الأحمر، كتلة أعناق النخيل، درجة الحموضة ودرجة الحرارة) في الاعتبار أثناء هذه الدراسة. تمت نمذجة البيانات الحركية بواسطة معادلات من الدرجة الأولى، من الدرجة الثانية ونموذج الانتشار داخل الجسيمات، وكشفت أن امتزاز الكونغو الأحمر على أعناق النخيل يتبع نموذج الانتشار داخل الجسيمات لأي تركيز أولي للصبغة. تم اختيار نموذج Freundlich وLangmuir لتمثيل النتائج التجريبية. توضح الدراسة متساوي الحرارة أن نموذج Freundlich يصف بشكل جيد عملية امتزاز الكونغو الأحمر على أعناق النخيل.

الكلمات المفتاحية: امتزاز، الكونغو الأحمر، أعناق النخيل، خط التماثل، الفحم النشط.

Résumé :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant rouge de Congo (RC), sur les pétioles de palmier (pp), qui est un adsorbant naturel et disponible.

Plusieurs paramètres (concentration en rouge de Congo, masse du pp, pH et la température) sont pris en considération au cours de cette étude. Les données de cinétique ont été modélisées par les équations de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et modèle de diffusion intra-particulaire, et révélaient que l'adsorption du rouge de Congo sur les pp suit le modèle de diffusion intra-particulaire pour toute concentration initiale en colorant. Le modèle de Langmuir-Freundlich a été choisi pour la représentation des résultats expérimentaux. L'étude de l'isotherme montre que le model de Freundlich décrit bien le processus de l'adsorption du RC sur les pp.

Mots clé : adsorption, RC, pétioles de palmier, cinétique, isotherme, charbon actif.

Abstract:

In this present work, we are interested to study the adsorption of the Congo red dye (RC), by the palm petioles (pp), which is a natural and available adsorbent.

Several parameters (Congo red concentration, pp mass, pH and temperature) are taken into consideration during this study. The kinetics data were modeled by pseudo-first order equations, pseudo-second order and intraparticle diffusion model, and revealed that the adsorption of Congo red on the pp

follows the intra-particle diffusion model for any initial concentration of dye. The Langmuir and Freundlich model were chosen for the representation of the experimental results. The isothermal study shows that the Freundlich model describes well the process of the adsorption of the RC on the pp.

Keywords: adsorption, RC, petioles of palm, kinetic, isothermal, activated carbon.

*Introduction
Générale.*

Introduction Générale

Depuis la plus haute antiquité l'homme à tenter d'inclure des colorants dans de nombreux industries tel que : textile, papèterie, cosmétique et alimentaire. Due à leur facilité de synthèse et leur rapidité de production, les colorants synthétiques sont les plus utilisés. En outre la majorité de ces colorants sont toxiques et provoquent beaucoup de problèmes sur l'environnement et sur la santé humaine [1].

Il existe plusieurs méthodes physique, chimique et biologique pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [2].

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [3].

Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux[4].

Dans ce travail, les pétioles de palmier sont choisis comme matériaux adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants présents dans les eaux. Nous avons choisi le rouge de Congo comme colorant.

L'objectif de notre étude a pour but d'élimination du colorant Rouge Congo par les pétioles de palmier et de préparer de charbon actif à partir de ces déchets, afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la décoloration des effluents.

Cette étude se compose en quatre chapitres organisés comme suit :

- Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les colorants.
- Le deuxième est consacré aux phénomènes d'adsorption et les adsorbants.
- Le troisième chapitre constitue les produits utilisés et les protocoles expérimentaux suivi, ainsi que l'influence de certains paramètres du milieu aqueux, comme la concentration de colorant, le pH, la température et la masse d'adsorbant.

- Dans le dernier chapitre, nous avons appliqué les modèles : Langmuir, Freundlich et confronté les courbes théoriques aux points expérimentaux. Comme nous avons mené une étude cinétique du procédé d'adsorption dans laquelle le modèle pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intra-particulaire ont été testés, après nous annoncerons les résultats obtenus ainsi que leurs discussions.

Enfin, une conclusion est donnée pour résumer le travail réalisé.

Chapitre I :

Généralités sur les colorants.

Chapitre I : généralités sur les colorants

I.1.Introduction :

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante des colorants naturels ou artificiels.

Les colorants sont employés aussi dans différents domaines à savoir : la coloration du papier, du cuir, des matières plastiques, vernis, peintures, encres, cosmétique, produits pharmaceutiques et biologique [5].

I.2. Généralités sur les colorants :

I.2.1. Historique des colorants :

L'histoire nous rapporte que les colorants existent depuis l'ère des pharaons et même bien avant. Ils étaient utilisés principalement pour les peintures murales ainsi que dans divers objets de la vie Quotidienne.

Jusqu'à la moitié du 19ème siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle : ceux à base de plantes telles que l'alizarine et l'indigo, qui ont toujours servis pour le textile, mais aussi l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre connus sur les dalles, les toiles et les ustensiles de cuisine.

L'industrie des colorants synthétiques a vu le jour en 1856, quand le chimiste W. H Perkin a découvert accidentellement le « mauve » (aniline) en essayant de synthétiser la quinine artificielle pour soigner la malaria, d'où le lancement d'une production après avoir breveté son invention. Depuis ce jour l'apparition de nouveaux colorants n'a cessé d'augmenter surtout après la découverte de la molécule du benzène en 1865 par Kekulé. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre[6].

I.2.2. Définition du colorant :

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions[7]. Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm)[8]. 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 groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir Tableau I.1 : groupes chromophores classés par intensité décroissante)[9].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [10]

Groupement chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Methyl amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

I.2.3. Classification des colorants :

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale). Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale. Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories

chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines [8].

I.2.4. Les Colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont des composés aromatiques, contenant un groupement azoïque (-N=N-) ou plus (colorant diazoïques, triazoïques, polyazoïques), ces colorants constituent la plus large classe des colorants synthétiques utilisés dans les applications commerciales. En 1994, la production mondiale en colorants a dépassée 1 million tonnes, dans laquelle plus de 50% sont des colorants azoïques[11]. Ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation[7]. la figure (I.1).donne un exemple de colorant azoïque [5]:

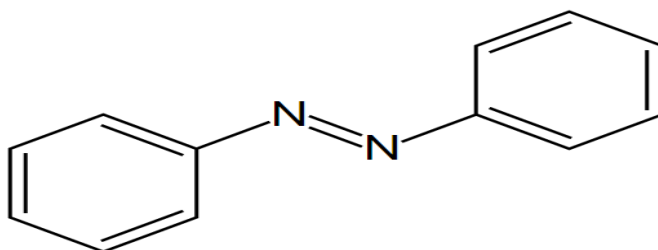


Figure I.1 : formule chimique d'azoïque.

I.2.5. Toxicité des colorants azoïques :

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagènes et cancérogènes. A titre d'exemple. On peut citer :1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine [12].

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. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérogènes pour l'homme et l'animal [9]. En raison de ces effets, il est clair que les colorants azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement d'où

l'importance de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale [6].

I.3. Aperçu sur le Rouge de Congo :

I.3.1. Historique :

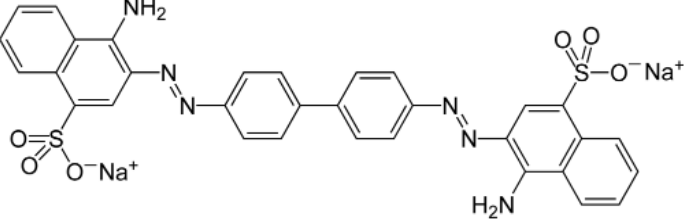
Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge, mais il se trouve que cette année-là correspondait à la première exploration de cette région africaine par STANLEY et son inventeur se conforma à l'usage courant de cette époque de nommer une nouvelle substance en faisant référence à un événement important[13].

I.3.2. Structure du Rouge de 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 substitué[6].

Le tableau I.2 : Caractéristiques et propriétés physico-chimiques du Rouge de Congo[14].

Nom	Rouge Congo (RC)
Famille	Colorants directs
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Masse molaire (g/mol)	696.66 g/mol
Dimensions (A°)	17.5×5.0×2.8

λ max	500 nm
Structure	
	

I.3.3. Utilisation :

En histologie, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides....etc. néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile [6].

I.3.4. Toxicité :

Il faut savoir qu'à l'état pur, le rouge Congo est :

- Toxique par contact avec la peau ;
- Provoque des brûlures ;
- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur ; évidemment : le RC est létal à 1,43g/kg de poids humain. Après contact avec la peau, laver immédiatement et abondamment avec une solution à 1 % de bicarbonate de sodium (NaHCO_3) [13].

Chapitre II :

*Le phénomène
d'adsorption et
les adsorbants.*

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

II.1. Le phénomène d'adsorption :

II.1.1. Définition :

Le phénomène d'adsorption est un phénomène de dépôt des molécules en phase fluide (l'adsorbat) sur une surface solide (l'adsorbant)[15, 16]. Cela peut se traduire par une modification des propriétés de l'interface, c'est - à dire une variation de la concentration de l'adsorbat et la mise en jeu de types d'interaction entre l'adsorbant et le soluté (potentiel d'adsorption)[17].

Les procédés d'adsorption sont largement employés en raison de leur simple design et de leur facilité d'utilisation. Ils peuvent éliminer considérablement voire totalement, toutes sortes de polluants présents dans toutes sortes d'effluents liquides. Ces procédés ne nécessitent pas de grands investissements et consomment peu d'énergie ; de plus, ils peuvent, contrairement aux procédés biologiques, être appliqués à des polluants (y compris colorants) dont la concentration est faible.

Toutefois les phénomènes de sorption ne sont pas sélectifs et de plus les quantités sorbées augmentent avec les concentrations à l'équilibre de sorption. Pour diminuer les concentrations restantes, pour une même concentration initiale, il est nécessaire d'augmenter les quantités de sorbant. Ce handicap peut-être résolu, moyennant une complication de mise en œuvre et une majoration de coût : La sorption ne se fait plus en étape unique en mode " Batch " ; le sorbant est immobilisé dans une colonne traversée à contrecourant par la phase liquide[18, 19].

II.1.2. Types d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption dépend de la nature de la fixation et des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, les mécanismes de processus d'adsorption peuvent être classés en deux types : la chimisorption et la physisorption[20].

L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

élevée, est comprise entre 20 et 200 kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption[21].

✚ L'adsorption physique (ou physisorption) :

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de Van Der Waals) entre la matrice solide et le substrat[22]. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de 40 kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide, il est favorisé par un abaissement de la température[23].

Tableau II.1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [4, 24, 25]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Énergie d'activation	Non appreciable	Peut-être, mise en jeu
Énergie d'adsorption (kcal.mol⁻¹)	5 à 10	20 à 100
Etat de surface	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en monocouche

II.1.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure II.1 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[9, 26].

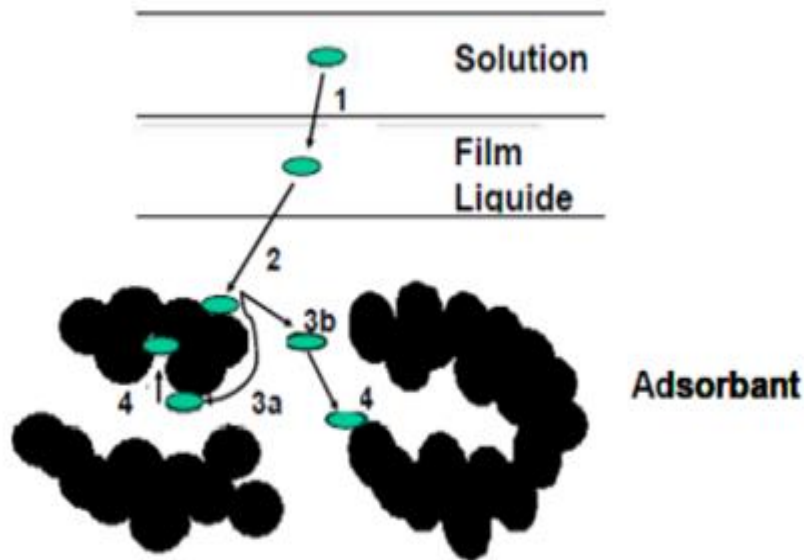


Figure II.1: les différentes étapes d'adsorption

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

- 1ère étape :** transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide lié à la particule solide (diffusion externe). C'est une étape très rapide[27].
- 2^{ème} étape :** (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant[28].
- 3^{ème} étape :** C'est une étape lente. Elle se fait par diffusion à l'intérieur de la particule de l'adsorbant (vers les sites actifs) sous l'influence du gradient de concentration selon deux voies comme c'est représenté sur la figure 1 (3a) à l'état adsorbé, par diffusion de surface, (3b) à l'état libre, par diffusion dans les pores[27].
- 4^{ème} étape :** réaction d'adsorption au contact des sites actifs[26].

II.1.4. Isothermes d'adsorption :

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante[15, 29] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (1)$$

Où

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g) ;

V : Volume de solution (L) ;

C_0 : Concentration massique initiale de soluté (mg/L) ;

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/L) ;

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

II.1.5. Différents types d'isothermes d'adsorption :

Selon Giles, Brunauer et al, les isothermes d'adsorption ont été répertoriées en quatre classes nommées par convention : S, L, H et C.[30].(Figure II.2) .

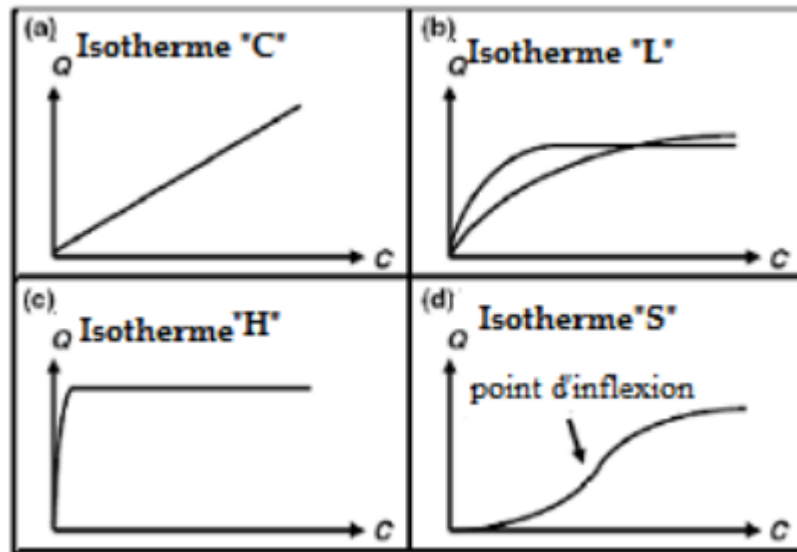


Figure II.2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

✚ Isothermes de type S :

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croit. L'explication proposée est qu'il existe un

effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont adsorbées facilement, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement.

Cet arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant rivalisent avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption[31].

✚ Isothermes de type L (dites de Langmuir) :

Ce sont des isothermes les plus fréquentes. L'adsorption devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible, et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat[32].

✚ Isothermes de type C :

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant[33].

✚ Isothermes du type H :

Elles sont obtenues lorsqu'il y'a affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat. A très faibles concentrations, les courbes ne débutent pas par un zéro mais par une valeur positive sur l'axe des quantités adsorbées. Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ces isothermes sont rencontrées lorsqu'il y a chimisorption du soluté, ou bien un échange d'ion[34].

II.1.6. Cinétique d'adsorption :

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide-solide où sont localisées toutes les résistances au transfert. L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption proportionnellement à l'écart entre la quantité adsorbée (q) à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) [35].

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen. Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants[36].

➤ **Modèle de premier ordre :**

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre[37].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées à l'équilibre et à l'instant t et K_1 la constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée, conduit à la relation suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t \quad (3)$$

La quantité adsorbée q_t à l'instant t est calculée à l'aide de la relation ci-dessous :

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (4)$$

V : Volume de la solution (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

C_0 : Concentration initiale en soluté dans la solution (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle en soluté à l'instant t (mg/L).

Ce modèle décrit de manière satisfaisante la cinétique d'adsorption de bon nombre de systèmes.

➤ **Cinétique de pseudo-second ordre :**

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre[38]. L'équation différentielle de ce modèle s'écrit alors :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et 0 et q_t pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (6)$$

Où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de pseudo-second ordre, la représentation de $\frac{1}{(q_e - q_t)}$

en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante k_2 .

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption. La possibilité de diffusion intra-particulaire peut être mise en évidence en utilisant le modèle basé sur la théorie de Weber et Morris[39, 40]. Selon cette théorie :

$$q_e = K_d \cdot \sqrt{t} + C$$

Où K_d est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g.min}^{-1/2}$) pouvant être calculée en portant la quantité adsorbée en fonction de $t^{1/2}$.

II.2. Les adsorbants :

II.2.1. Définition d'un adsorbant :

Les adsorbants sont des solides poreux se présentant sous forme de granulés, de poudre. Les premiers adsorbants utilisés il y a plusieurs siècles, furent les argiles et terres colorantes, puis à la fin du XIX^{ème} siècle furent développés les charbons actifs. La première guerre mondiale vit apparaître les gels de silice, puis dans les années 1939-1940, les alumines activées. Ils sont caractérisés essentiellement par leur surface spécifique plus ou moins grande, celle-ci détermine la capacité d'adsorption qui n'est autre que la quantité de substance fixée par unité de masse du solide. Elle est liée à sa granulométrie et à sa porosité. Ainsi, les distributions de taille des grains et des pores sont des propriétés importantes.

On divise les adsorbants en deux groupes : polaires comme le gel de silice, l'alumine... etc. et les adsorbants non polaires comme le charbon actif[41].

II.2.2. Les propriétés physiques des adsorbants :

Tous les adsorbants précédents sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques telle que : la porosité interne ; masse volumique de la particule ; surface spécifique des pores ; rayon moyen des pores et finalement la capacité théorique d'adsorption correspondant à la quantité maximale de soluté qui peut être adsorbée dans les conditions opératoires par unité de masse d'adsorbant frais [29].

II.2.3. Critères du choix d'un adsorbant :

Le choix des adsorbants dépend étroitement des applications visées. D'une manière générale, l'évaluation des qualités d'un adsorbant peut être basée sur plusieurs critères[27] :

- **Capacité** : Il s'agit des quantités adsorbées des constituants à éliminer.
- **Sélectivité** : Les sélectivités sont des capacités relatives d'adsorption des constituants par rapport à d'autres constituants.
- **Régénérabilité** : Pour les procédés avec régénération in situ, les adsorbants doivent être faciles à régénérer.
- **Cinétiques** : La recherche des meilleurs coûts pour les procédés d'adsorption conduit à l'utilisation de cycles d'adsorption de plus en plus rapides afin d'augmenter les productivités horaires et diminuer les investissements.
- **Résistances mécanique, chimique et thermique** : Les adsorbants doivent être résistants à l'attraction, au changement de conditions opératoires et aux éventuelles attaques des différentes impuretés présentes pour assurer des durées de vie suffisantes.
- **Coûts de fabrication** : Le coût des adsorbants peut représenter une part importante de l'investissement global d'un procédé et il peut même devenir un critère primordial dans certaines applications de traitement des eaux.

II.3. Le Charbon Actif (CA) :

Le charbon actif, en grains ou en poudre, est un matériau connu pour ses propriétés adsorbante. Il est utilisé depuis longtemps dans l'industrie pour l'épuration de fluides ou dans l'industrie chimique pour ses capacités de catalyse[42]. C'est un matériau obtenu par pyrolyse du bois, noix de coco, charbon, lignine, et en général tout composé organique[43].

Le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (C.E.F.I.C) donne la définition suivante pour les charbons actifs : « Les charbon actifs sont des produit carbonées dotés d'une structure poreuseprésentant une très grande surface de contact interne : ces matériaux issus d'un procédé industriel peuvent adsorber une large variété de substances c'est à dire qu'ils sont capables de fixer des molécules sur une surface interne : ils sont on conséquence appelée adsorbant » [29].

II.3.1. Fabrication :

La fabrication de CA se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou Pyrolyse) et l'activation.

La carbonisation (pyrolyse) :

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation[44].

L'Activation :

L'activation consiste à développer la structure poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. L'activation consiste à augmenter son pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. Il existe deux procédés d'activation, l'activation physique et l'activation chimique[35, 45].

- **L'activation physique**

Permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz[46].

- **L'activation chimique**

Consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavée et séchée. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale[35, 45].

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

La Figure II-3 représente le processus de la production du charbon actif. Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (Types de fonctions organiques présents à la surface). Ils sont essentiels dans le processus d'adsorption.

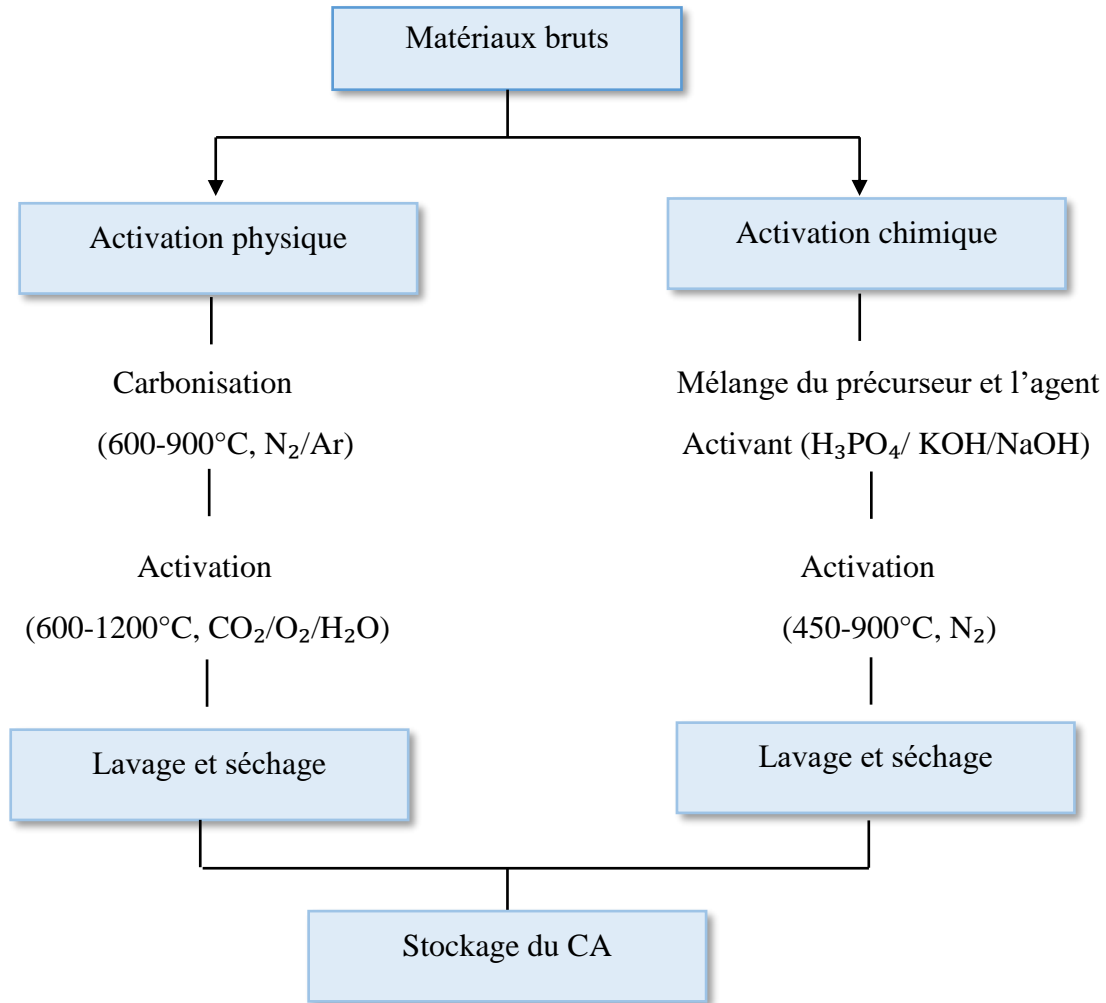


Figure II. 3 : diagramme schématique de processus de la production du charbon actif

II.3.3. Propriétés physico-chimiques du charbon actif :

✚ Propriétés physiques

• Structure d'un charbon actif

La structure des charbons actifs consiste en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse pouvant contenir encore quelques hétéroéléments (hydrogène, oxygène, soufre...).

• Surface spécifique d'un charbon actif

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption q_m de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption[47].

• Les tailles des pores et le volume poreux d'un charbon actif

La classification des pores proposée par DUBININ et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies : Micropores, Mésopores et Macropores[47].

• La capacité d'adsorption d'un charbon actif

Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon actif notamment :

- L'indice de phénol déterminant l'efficacité d'un charbon actif pour l'élimination des goûts et odeurs.
- L'indice d'iode caractérise les performances du charbon actif pour l'élimination des composés à faible poids moléculaire (diamètre effectif de la micro pores inférieure à 40 \AA)[47].

Propriétés chimiques

• Composition global du charbon actif :

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption du charbon actif.

• Fonctions de surface du charbon actif :

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique [35].

II.3.4. Utilisation des charbons actifs :

Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines :

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

- 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). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau[33].

- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique[33].

- 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[48].

- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...)[48].

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[49].

II.4. Modélisation de l'équation d'adsorption :

➤ **Modèle de Langmuir:**

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses[35] :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

Langmuir fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Langmuir définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. L'isotherme peut être modélisée par l'Equation [50]:

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{K_L \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (7)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left(\frac{1}{Q_{\max} \cdot K_L} \right) + \left(\frac{C_e}{Q_{\max}} \right) \quad (8)$$

Avec :

Q_{\max} : la quantité maximale d'adsorption (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir (relative à l'énergie d'adsorption) (L/mg).

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

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

La représentation graphique de C_e/q_e en fonction de C_e nous donnera une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_l \cdot q_{\max})$.

La constante de Langmuir k_l , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

➤ **Modèle de Freundlich :**

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption[51].

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant. Elle se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Chapitre II : Le phénomène d'adsorption et les adsorbants.

Les valeurs du paramètre d'intensité, n , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité :

- Lorsque $n=1$, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.
- Lorsque $n > 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent.
- Et lorsque $n < 1$, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue[52].

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$.

L'extrapolation de cette équation pour $C=C_0$, à condition que $C_0 = \text{Constante}$, (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption (q_m) dans le domaine de concentration étudiée.

Tableau II.2 : Les formes linéaire des isothermes de Langmuir et Freundlich

Isotherme	Expression non linéaire	Expression linéaire	Tracé
Langmuir 1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_1} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$	$\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$
Langmuir 2	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = C_e \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_1} \quad (12)$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e
Langmuir 3	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$q_e = -\frac{1}{K_1} \frac{q_e}{C_e} + q_m \quad (13)$	q_e vs $\frac{q_e}{C_e}$
Langmuir 4	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{q_e}{C_e} = -K_1 q_e + K_1 q_m \quad (14)$	$\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e
Langmuir 5	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_1 C_e}{1 + K_1 C_e}$	$\frac{1}{C_e} = K_1 q_m \frac{1}{q_e} - K_1 \quad (15)$	$\frac{1}{C_e}$ vs $\frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = K C_e^n$	$\ln q_e = \ln k + n \ln C_e \quad (16)$	$\ln q_e$ vs $\ln C_e$

Chapitre III :

Matériels et méthodes.

Chapitre III : Matériels et méthodes

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de génie de l'eau et de l'environnement en milieu saharien de l'université de KASDI MERBAH -OUARGLA. Le but de cette partie est :

- Etudier l'influence d'utiliser un déchet organique à l'état naturelle (biosorption) et transformer en charbon actif (adsorption) avec activation et sans activation chimique.
- Etudier la cinétique de biosorption et d'adsorption du Rouge de Congo à partir d'une solution aqueuse par un déchet organique « pétioles de palmier (Kornaf) » en étudiant l'effet de quelques paramètres influençant sur la cinétique d'adsorption : la masse d'adsorbant, la concentration initiale de colorant, le pH et la température.
- Etablir les isothermes de Langmuir et de Freundlich.
- Appliquer deux modèles, Lagergren pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre de Blanchard pour la description des résultats expérimentaux des cinétiques de l'adsorption à différentes concentrations pour préciser la validité de ceux deux modèles.

Donc, cette partie sera exposée toutes les méthodologies analytiques avec le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies concernent le matériau étudié : pétioles de palmier (Kornaf), le colorant : RC testés respectivement comme biosorbant, biosorbat (biosorption) et adsorbant, adsorbat (adsorption).

Les différentes étapes de ce chapitre sont récapitulées dans l'organigramme suivant :(Figure III.1)

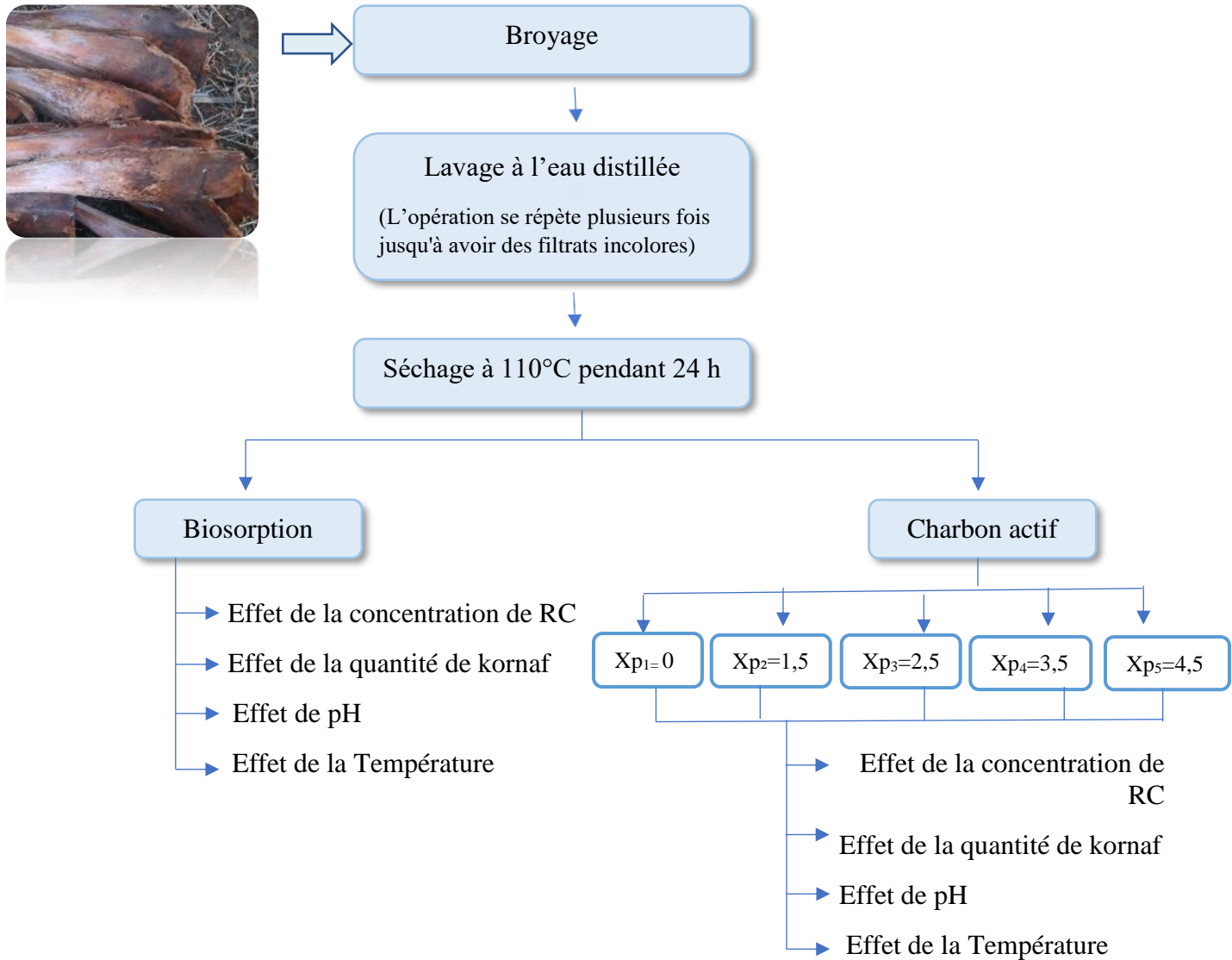


Figure III.1 : Protocole de travail

III.1. La biosorbant utilisé : pétioles de palmier (Kornaf) :

➤ Présentation :

Le pétiole ou " Petiole " en Anglais et " Kornaf " en Arabe. C'est la partie de la palme enfeuie dans le Fibrillium, il est généralement large, son diamètre longitudinal atteint 30 cm, et sa longueur est 50 cm selon l'espèce de palmier [53, 54] (FigureIII.2).

Ce type de déchets a été choisi pour sa forte présence dans notre région(Oued Righ) et nous avons choisi palm de Degla .



FigureIII.2 : Le pétiole de palmier.

➤ Préparation :

- **Broyage et Tamisage:**

Les pétioles de palmier sont broyés manuellement à morceaux de petite dimension et ensuite tamisés à l'aide de Tamiseur.

- **Lavage :**

Les pétioles de palmier broyés ont été lavés plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'une eau de rinçage claire.

- **Séchage :**

. Ces derniers séchés dans une étuve pendant 24 heures à une température de 110 °C.

III.2. Le biosorbat utilisé : RC :

Le choix de colorant étudié répond aux critères suivants :

- Leurs solubilités dans l'eau sont élevées,
- L'analyse par spectrophotométrie dans le visible est simple et rapide.

La solution mère de RC a été préparées par dissolution respective de leur sel dans de l'eau Distillée (Figure III.3). La courbe d'étalonnage de colorant a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles dans les essais d'adsorption du colorant sur le pétiole de palmier.

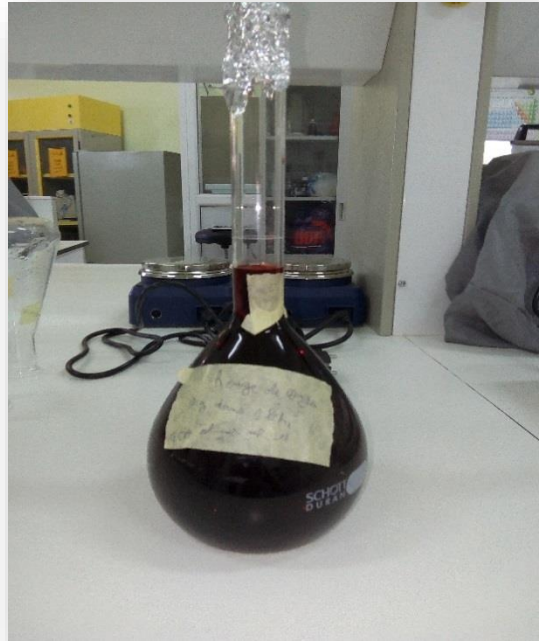


Figure III.3 : la solution mère

III.3. Analyse du RC par spectrophotomètre :

La détermination de la concentration résiduelle du colorant est effectuée à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde 500 nm qui correspond au maximum d'absorption de RC (Figure III.4)

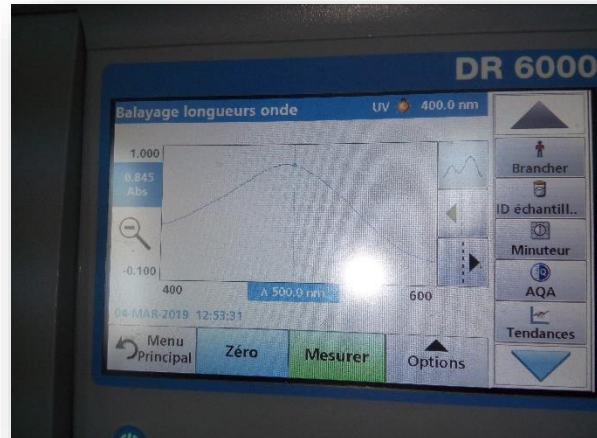


Figure III.4 : Spectrophotomètre UV-visible

III.4. Etude de cinétique d'adsorption de RC sur les pétioles de palmier :

Les essais effectués à différents paramètres tel que : La quantité de déchet, la concentration initiale de RC, pH et la température. On prend les mesures chaque 30 min avec une agitation 100tr/min.

III.5. Optimisation des paramètres opératoires de l'adsorption :

➤ Effet de la concentration de RC :

On suit l'évolution de la concentration résiduelle de RC en fonction du temps (min) avec une masse de déchet égale à 0.25 g et des différentes concentrations de RC qui sont respectivement : 5mg/L, 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L et 40mg/L pendant 180 min (Figure III.5).

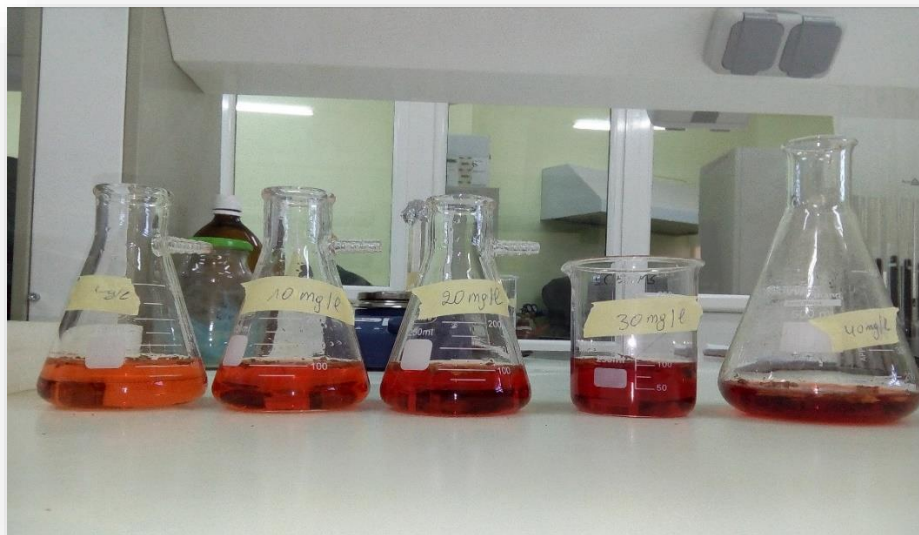


Figure III.5 : Test d'effet de concentration de solution de RC sur la biosorption.

➤ **Effet de la quantité de kornaf :**

Pour voir l'influence de variation de la masse d'adsorbant sur la capacité d'adsorption on prépare une série des béchers qui contient les différentes masses (0,25, 0,35, 0,5, 0,75 et 1g) dans 200 ml de solutions aqueuses de RC à 20 mg/L. On mesure l'absorbance pendant 240 minutes (Figure III.6).

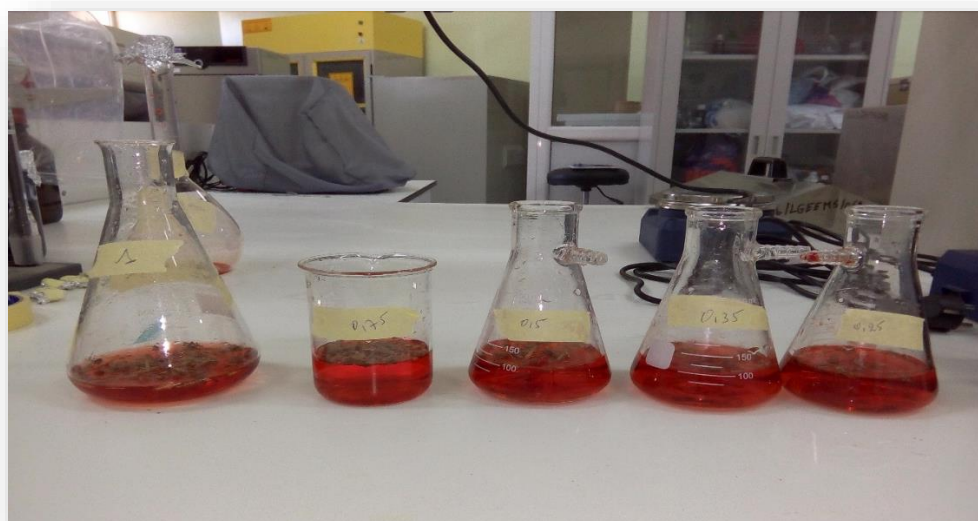


Figure III.6 : Test d'effet de la quantité de kornaf.

➤ **Effet de pH sur l'adsorption du RC :**

On met 200 ml d'une solution de RC de concentration initial de 20 mg/L dans chaque bécher. On varie le pH dans chaque bécher (7,21 , 3,18 , 4,33 , 11,86 , 9,84) par l'ajout des quelques gouttes d' Hcl dans les béchers 2 et 3 et l' NaOH dans les béchers 4 et 5 et ne varions pas le pH de bécher 1 .La quantité d'adsorbant est 0,25 g (FigureIII.7)(Figure III.8).



Figure III.7 : exemple de mesure pH



Figure III.8: les solutions aqueuses dans un agitateur

➤ **Effet de la Température sur l'adsorption du RC :**

200 ml d'une solution de RC à 20mg/L sont mis dans des béchers et à quantité d'absorbant de 0,25 g. On varie les températures des 5 béchers entre 10°C, 30°C, 40°C,50°C et 60°C. On mesure l'absorbance pendant 180 minutes (Figure III.9).



Figure III.9 : test d'effet de la température.

III.6. Préparation de charbon actif à partir des pétioles de palmier :

✚ Mode de préparation :

- Le déchet des pétioles de palmier (Nous y avons assisté de la même manière que mentionné ci- dessus (Activation chimique)) a été imprégné avec KOH en différentes concentrations pendant 24 h.
- Ensuite, Les matériaux ont été mis dans un four à de température 600°C pendant 1 h à raison de 10°C/min.
- Les produits obtenus sont lavés avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à le pH du surnageant devient pH=7, Les produits sont ensuite séchés à 110 °C pendant 24 h.

Le rapport d'imprégnation (X_p , % en poids), est défini comme étant le rapport de la masse de KOH (g) sur la masse de précurseur du kornaf (g). Les charbons actifs préparés avec $X_p = 0\%$, $1,5\%$, $2,5\%$, $3,5\%$ et $4,5\%$ en poids.

Les effets des conditions opératoires de la concentration initiale du colorant, la masse du biosorbant, le pH et la température sont examinés de la même manière précédente.

III.7. Formules de calcul :

- ✚ Pour déterminer les concentrations résiduelles de RC dans la phase liquide à l'instant t , on utilise l'équation linéaire :

$$Y = 0,0544 X + 0,0043$$

Y : l'absorbance à l'instant t .

X : la concentration résiduelle de RC à l'instant t .

- ✚ Pour calculer la quantité de RC biosorbée (adsorbée) q_t (mg/g) à l'instant t :

$$q_t = (C_0 - C_t)V/W$$

C_0 : la concentration initiale (à $t=0$) de RC dans la phase liquide (mg/L).

C_t : la concentration de RC à l'instant t dans la phase liquide.

- ✚ Pour calculer la quantité de RC biosorbée (adsorbée) à l'équilibre q_e (mg/g) :

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W$$

C_e : la concentration de RC dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/L).

W : la masse de biosorbant sec (g).

- ✚ **Cinétique d'adsorption :**

- **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :**

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t$$

q_e et q_t (mg/g) respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à un temps t .

K_1 (min^{-1}) est la constante cinétique de la réaction d'adsorption.

- **Modèle cinétique de pseudo-second ordre :**

L'équation du modèle cinétique du second ordre est donnée sous cette forme :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t$$

K_2 : est la constante de vitesse de pseudo-second-ordre.

- **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

L'équation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = K_d \sqrt{t} + C$$

K_d : est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

✚ Modèles d'isothermes d'adsorption :

- **Modèle de Langmuir :**

L'équation de Langmuir est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{b \cdot q_t \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$$

Selon la représentation de Weber :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_t \cdot b} + \frac{C_e}{q_t}$$

Avec :

C_e : concentration à l'équilibre(mg/L).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre(mg/g).

q_t : quantité maximale d'adsorption(mg/g).

b : constante de Langmuir(l/mg).

- **Modèle de Freundlich :**

Le modèle de Freundlich est donné par la relation suivante :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

K_F : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale.

n : est un paramètre lié au coefficient des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation de cette équation donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e$$

Chapitre IV :

Résultats et discussions.

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. La courbe d'étalonnage :

Comme mentionné dans la partie précédent, l'analyse de colorant de RC a été réalisé par spectrophotométrie dans le visible.

La courbe d'étalonnage établie à partir des solutions diluées de colorant à la longueur d'onde $\lambda_{\max}=500$ nm, la figure (IV.1) montre une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce colorant par cette spectre.

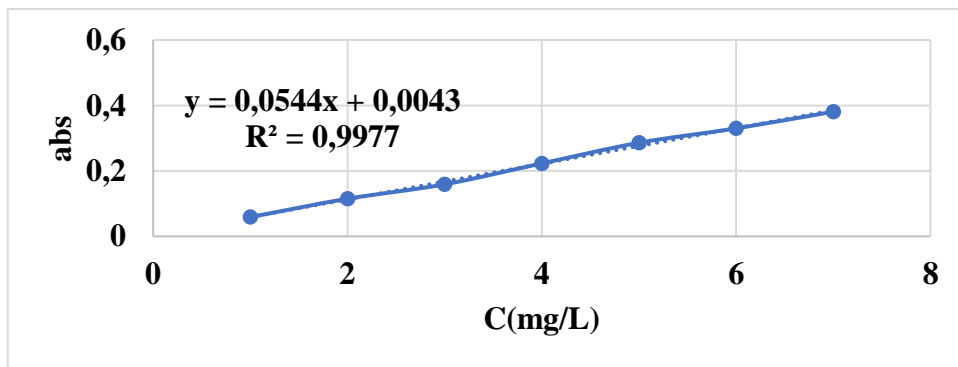


Figure IV.1 : Courbe d'étalonnage du RC à 500 nm

- Equation courbe : $y = 0,0544x + 0,0043$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9977$

IV.2. Résultats d'analyse des essais d'adsorption :

IV.2.1. Effet de la concentration de colorant :

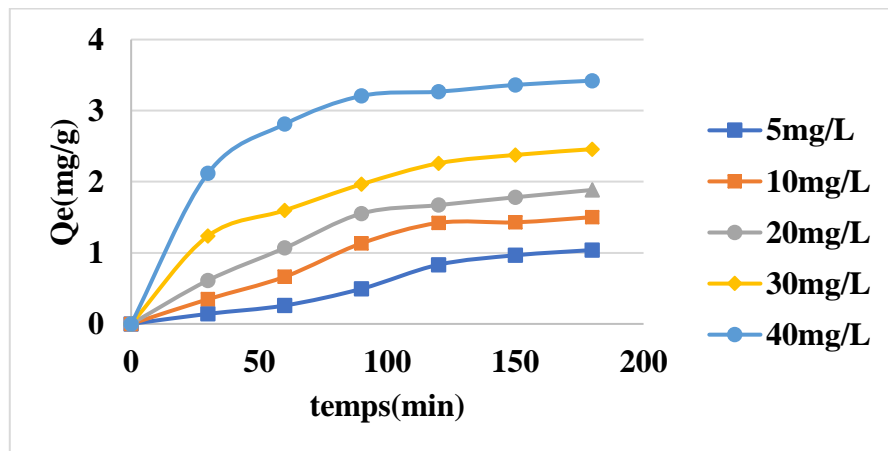


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de RC sur l'adsorption

L'adsorption du RC sur les PP est suivie à différents temps de contact (0 à 180min) et différentes concentrations initiales en colorants (5 à 40 mg/L). Les résultats sont présentés en figure IV.2. Ils illustrent que la réduction de la colorant par adsorption sur les PP, augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise au cours des 30 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption des colorants est constante à sa valeur maximale. On peut déduire que le temps de contact ou temps d'équilibre adéquat se trouve au-delà de 30min.

En somme, ce temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant, il augmente avec l'augmentation de l'adsorption de RC par les PP et inversement.

IV.2.2. Effet de la quantité des pétioles de palmier :

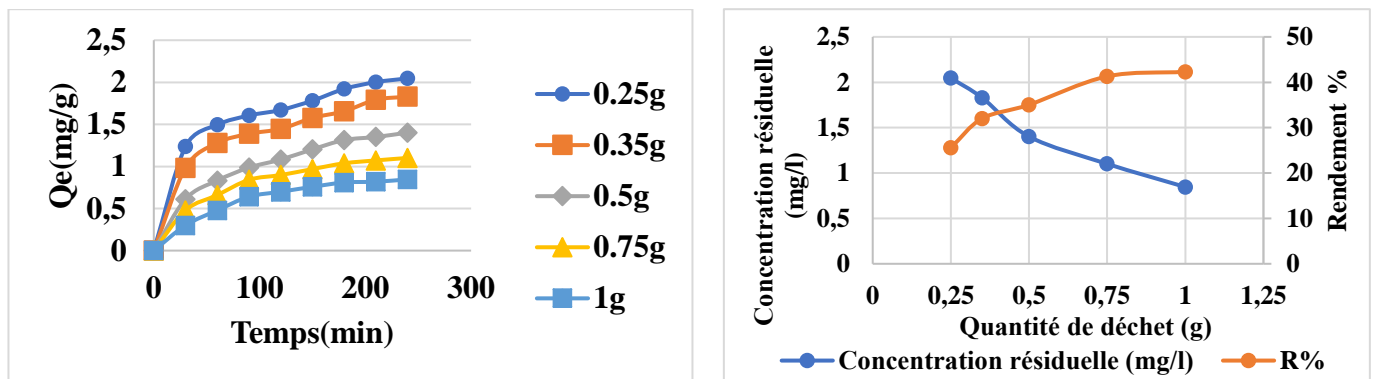


Figure IV.3 : Effet de la quantité de PP sur l'adsorption du RC

La figure IV.3 montre l'effet de la masse de PP sur l'adsorption du RC en fonction de temps. En variant la masse d'adsorbant de 0.25 à 1 g. D'après les figures, on observe que l'augmentation de la masse de l'adsorbant a pour effet d'améliorer le taux d'élimination du RC, masse accrue d'adsorbant implique une plus grande surface de déchets et par conséquent, un plus grand nombre de sites actifs possibles.

Mais la quantité d'adsorption diminue avec l'ajout d'adsorbant. Ce comportement peut être expliqué :

- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les cations du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;

- Une grande quantité d'adsorbant peut créer 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 [55].

IV.2.3. Effet de pH sur l'adsorption du RC :

Le pH des solutions colorées est un paramètre très important pour contrôler le processus d'adsorption, il a un effet sur la quantité adsorbée. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption en fonction de temps à différentes valeurs de pH (3, 4, 7, 9 et 11) L'ajustement du pH a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide (HCl) ou de la base (NaOH).

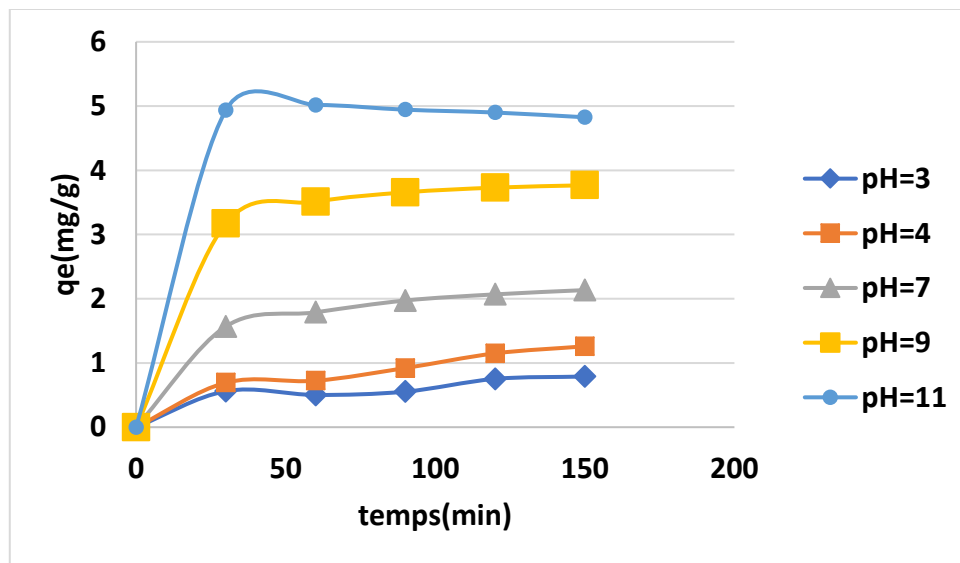
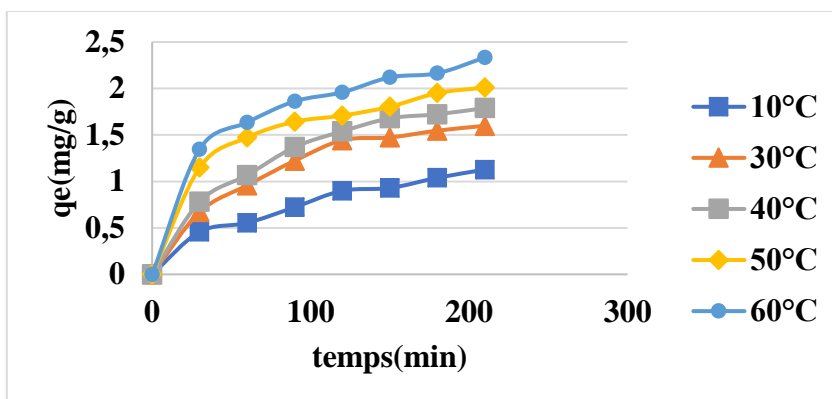


Figure IV.4 : effet de pH sur l'adsorption de RC par les PP

Les résultats présentés sur la figure IV.4 montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH et inversement. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H^+ ce qui diminue l'interaction des ions du Rouge Congo (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H^+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface [56].

IV .2.4. Effet de la température sur l'adsorption du RC :



FigureIV.5 : Effet de la température sur l'adsorption de RC

L'influence de la température sur le procédé d'adsorption du colorant en fonction de temps est montrée à la figure IV.5 avec la gamme de température exploitée varie de 10° C à 60°C.

On remarque que la capacité d'adsorption augmente avec l'élévation de la température, alors on peut dire que le facteur température favorise l'adsorption de **RC** sur les PP ce qui suppose une réaction endothermique.

IV.3. Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption :

Les représentations des équilibres des isothermes d'adsorption les plus couramment employées sont celles de Langmuir et Freundlich. Le but de cette modélisation est de décrire avec précision les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption en appliquant ces modèles.

➤ **Modèle de Langmuir :**

Les paramètres équationnels de modèle de Langmuir sont rassemblés dans le tableau IV.1 :

Tableau IV.1 : Les paramètres du modèle de Langmuir

C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e (mg/l)	$1/Q_e$	$1/C_e$
5	2,40257353	1,03897059	0,96249115	0,41622035
10	6,24448529	1,50220588	0,66568771	0,1601413
20	15,2886029	1,88455882	0,53062817	0,0654082
30	23,8547794	2,45808824	0,40682022	0,04192032
40	31,4466912	3,42132353	0,29228455	0,03179985

La modélisation des résultats expérimentaux d'isotherme du RC par les PP en utilisant l'équation de Langmuir est présentée sur la figure IV.6 et les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2.

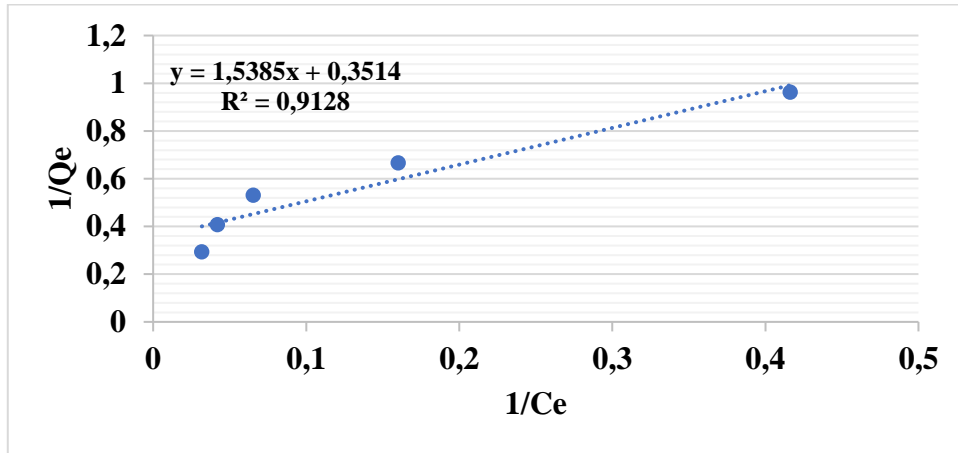


Figure IV.6 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir

Tableau IV.2 : Paramètres du modèle de Langmuir et le coefficient de corrélation

T °C	Q _e (mg/g)	B	R ²
25	3,0270	0,196	0,9128

On remarque que la valeur du coefficient **R²** est acceptable (0.9128) ce qui veut dire que l'adsorption de RC sur la PP vérifie l'hypothèse de Langmuir.

➤ **Modèle de Freundlich :**

La modélisation de l'isotherme d'adsorption du RC par les PP à l'aide de la relation de Freundlich est présentée sur la figure IV.7 et les paramètres du modèle ainsi que le coefficient de corrélation sont rassemblés dans le tableau IV.3.

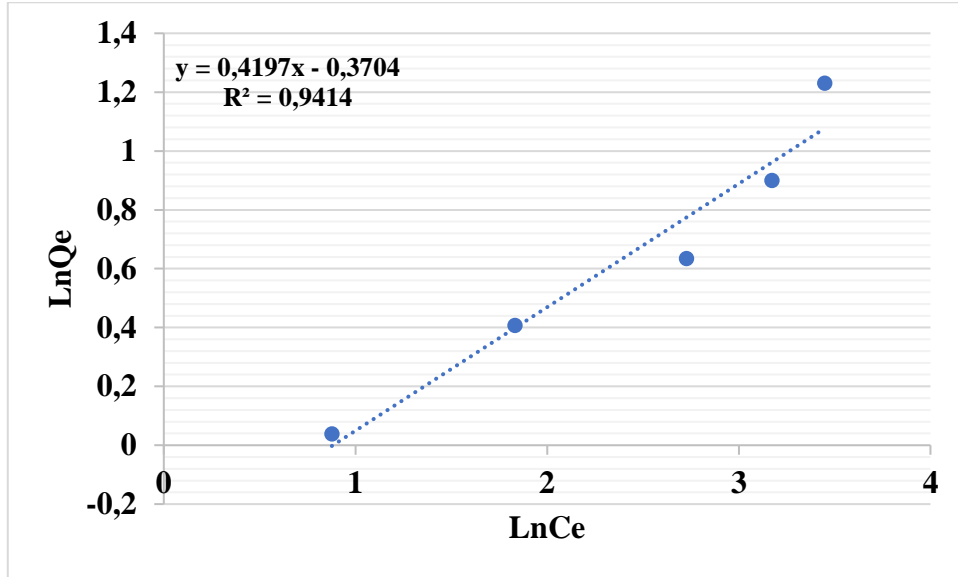


Figure IV.7 : Modélisation d’isotherme d’adsorption par l’équation de Freundlich

Tableau IV.3 : Paramètres du modèle de Freundlich et le coefficient de corrélation

T °C	Ln K _k	N	R ²
25	0,3704	2.3827	0.9414

D’après le tableau, on observe que le coefficient de corrélation R² obtenus est proche de 1 (0,9414), donc le modèle de Freundlich peut décrire les résultats expérimentaux de l’isotherme d’adsorption du RC par les PP.

IV.4. Résultats d’analyse des essais d’adsorption sur CA :

Cette partie regroupe cinq expérimentations où dans chaque expérience nous faisons une série des paramètres (effet de concentration de colorant, effet de la quantité de CA, effet de pH et la température)

➤ **Xp₁=0**

L’effet de la concentration initial de colorant, la quantité de CA, le pH et la Température sont présentées sur la figure I :

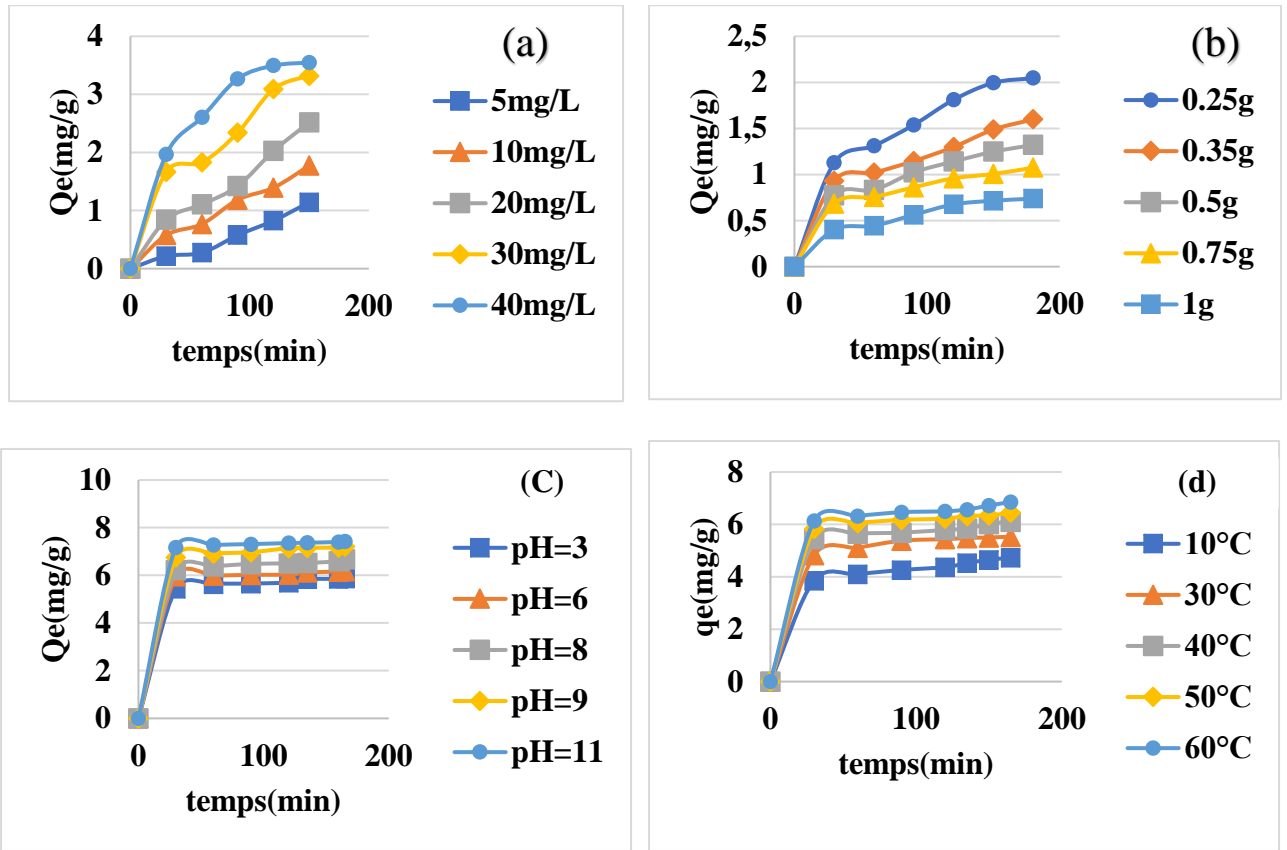
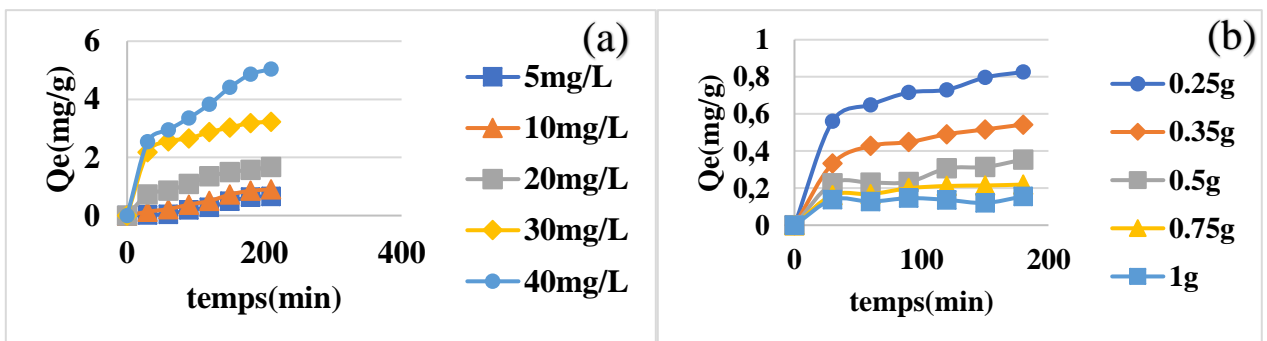


Figure IV.8 : (a) effet de la concentration de colorant, (b) effet de la quantité de CA, (c) effet de pH et (d) effet de la température, en fonction de temps (X_{p1})

Les résultats présentés sur la figure IV.8 (a) montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de concentration de colorant et inversement, si la même observation sur la figure (c) et (d) où la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH et la température. Par contre dans la figure (b) la quantité adsorbée augmente entraîne une diminution de la masse d'adsorbant.

➤ $X_{p2}=1.5$

La figure IV.9 présente l'adsorption de RC par CA en différents paramètres.



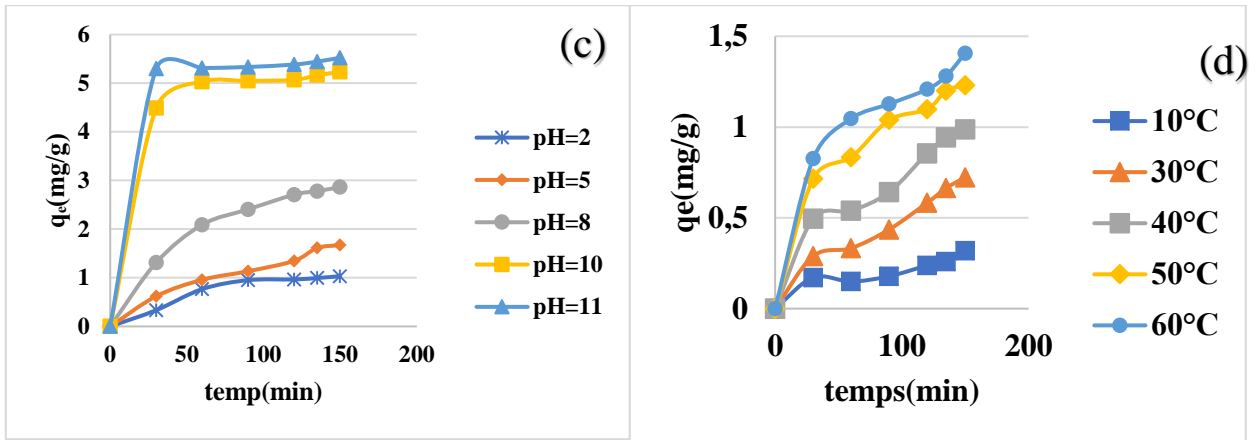


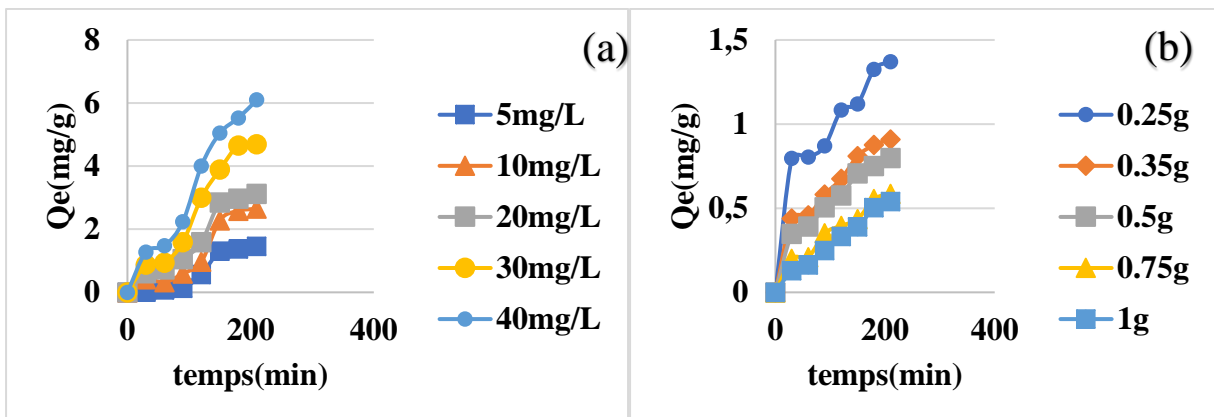
Figure IV.9 : (a) effet de la concentration de colorant, (b) effet de la quantité de CA, (c) effet de pH et (d) effet de la température, en fonction de temps (X_{p2})

D'après les graphes, on peut constater que :

- Dans la courbe (a), l'effet de la concentration en fonction de temps : on observe que l'augmentation de la concentration d'adsorbat entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée et cela pour la figure (c) et (d) où chaque hausse des températures et de pH entraînant une augmentation de la quantité adsorbée. On remarque aussi que l'adsorption est plus rapide à son début qu'à sa fin.
- La quantité adsorbée est tracée en fonction de temps et en varie la masse de CA (0,25g, 0,35g, 0,5g, 0,75g et 1g) comme le montre la courbe (b) chaque augmentation de la masse d'adsorbant entraîne une diminution de la quantité adsorbée.

➤ $X_{p3} = 2.5$

Plusieurs paramètres ont été expérimentés dans cette essai sont représentés ci-dessous : la concentration de colorant RC, la masse d'adsorbant, le pH et la Température. Les résultats illustrés à la figure IV.10 :



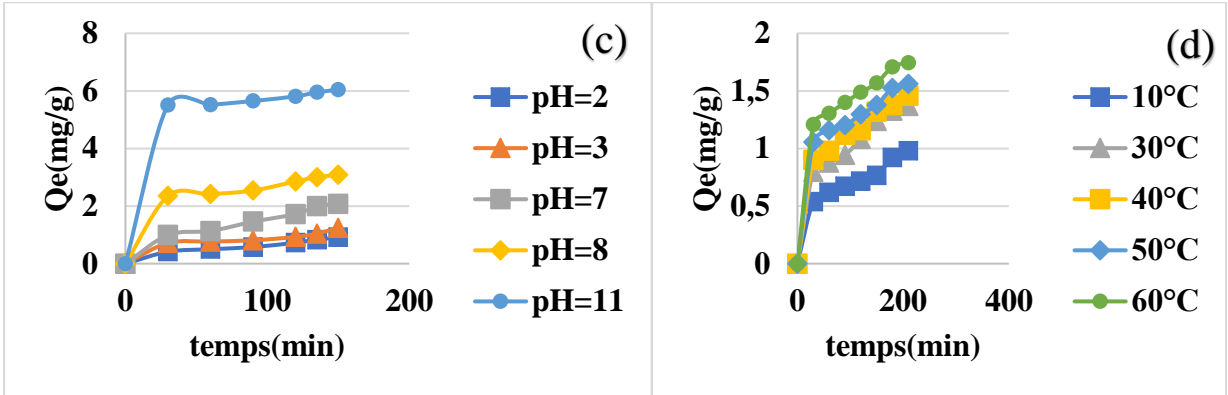


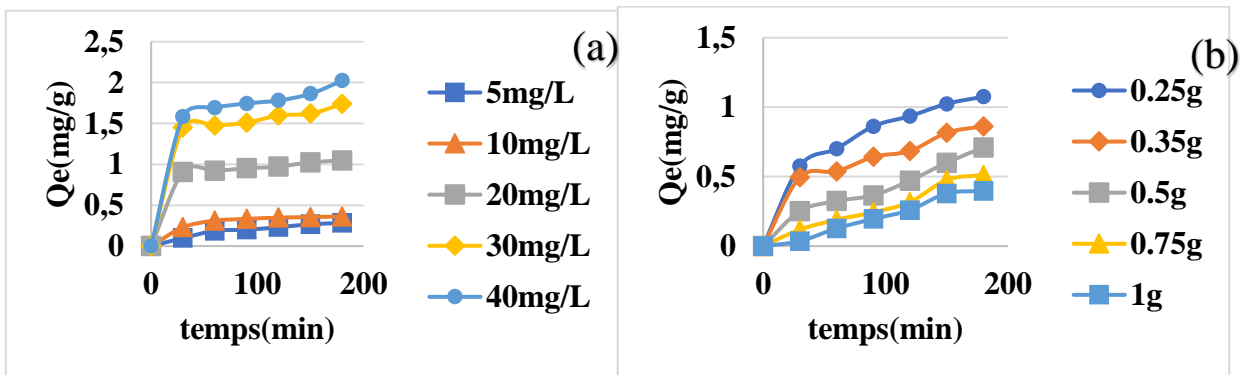
Figure IV.10 : Résultats d'analyse des essais d'adsorption, (a) effet de concentration initial de RC, (b) effet de quantité de CA, (c) effet de pH et (d) effet de température, en fonction de temps (Xp_3)

Aux vues de ces résultats, nous pouvons également constater que tous les courbes présentent deux étapes distinctes. La première étape est rapide tandis que la deuxième est lente. Et on observe aussi que la quantité adsorbée sur charbon actif augmente avec le temps.

Pour les courbes (a), (c) et (d) la cinétique d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant, le pH et de la température, mais elle diminue avec l'augmentation de la quantité de CA(b).

➤ $Xp_4=3,5$

Les expériences ont été faites avec différents paramètres de la CA avec le colorant RC. Les résultats observés sont illustrés sur les figures suivantes :



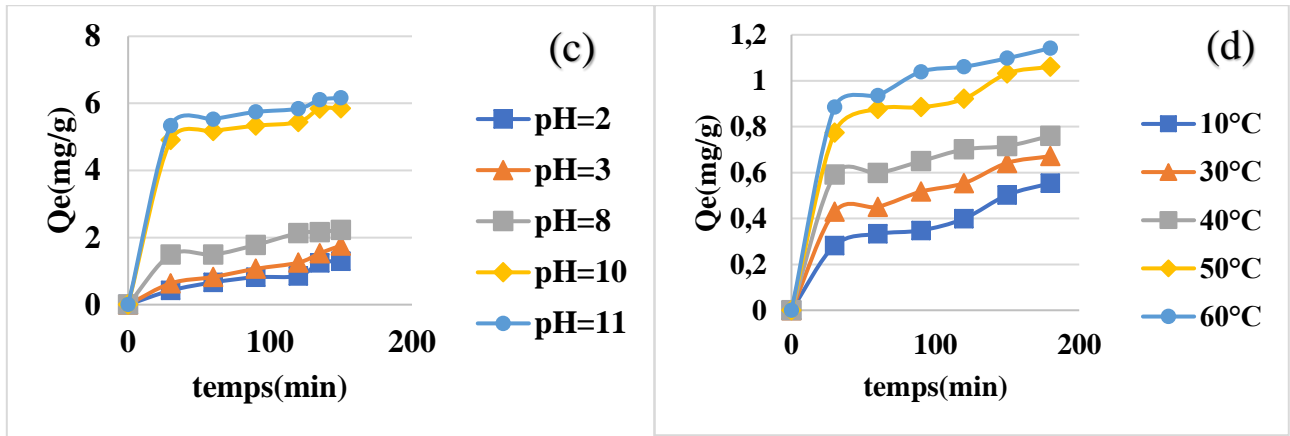


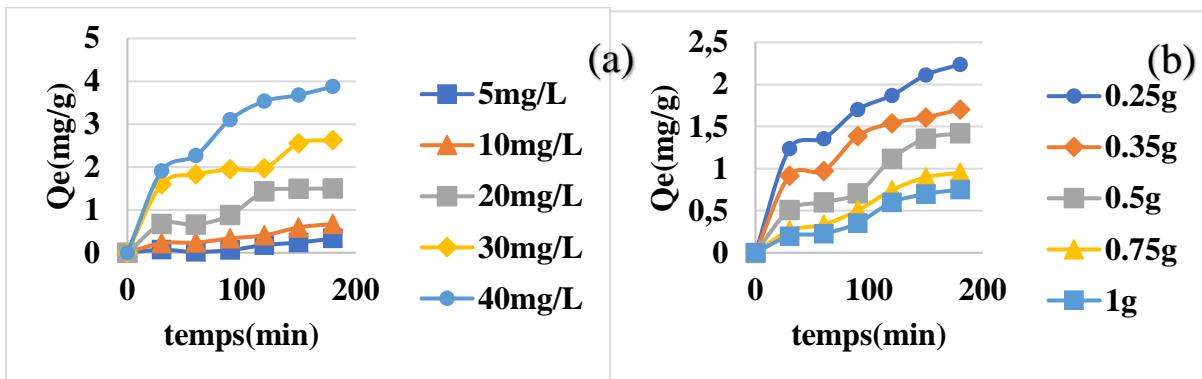
Figure IV.11 : (a) effet de la concentration de RC, (b) effet de la masse d'adsorbant, (c) effet de pH et (d) effet de la température

Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié l'influence de la concentration de colorant, la quantité de CA, le pH et la température.

À travers les résultats, il est clair que la quantité adsorbée de CA augmente avec le temps.

➤ $Xp_5=4.5$

Cette étude a été menée sur une série des paramètres est représenté dans la concentration de colorant, la masse de CA, le pH et la température. Les résultats représentés sur la figure IV.12



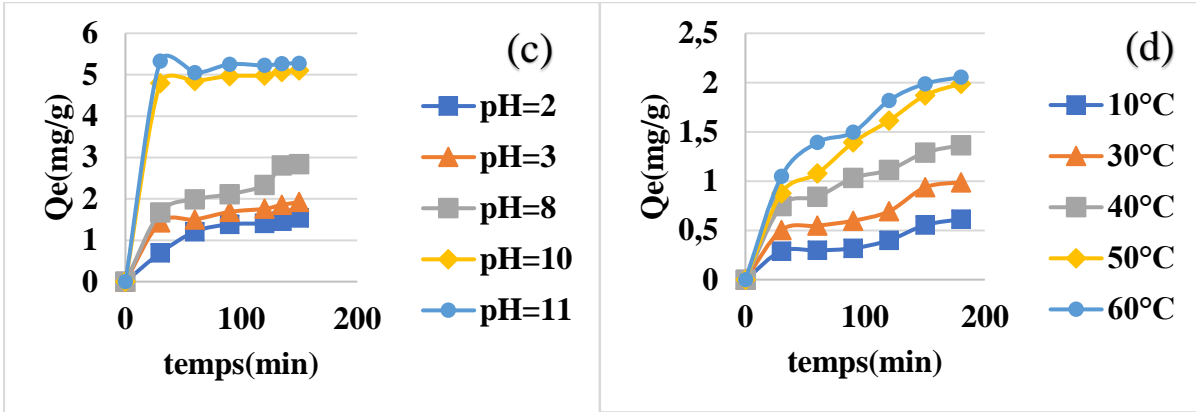
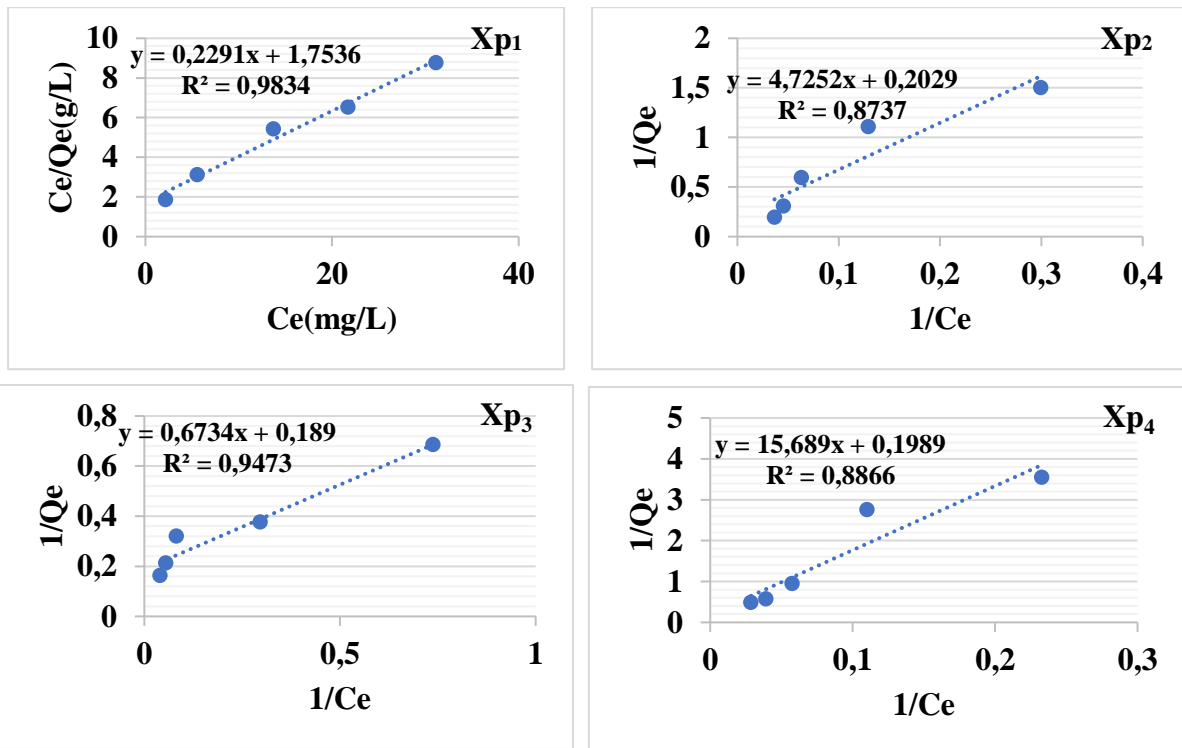


Figure IV.12 : (a) effet de la concentration de RC, (b) effet de la masse de CA, (c) effet de pH, (d) effet de température

Nous remarquons sur la figure IV.11 que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de toutes les concentrations initiales de RC, le pH et la température, mais on constate le contraire pour la quantité d'adsorbant lorsqu'elle augmente, la quantité adsorbée diminue.

IV.5. Modélisation des équilibres des isothermes l'adsorption de CA :

➤ Modèle de Langmuir :



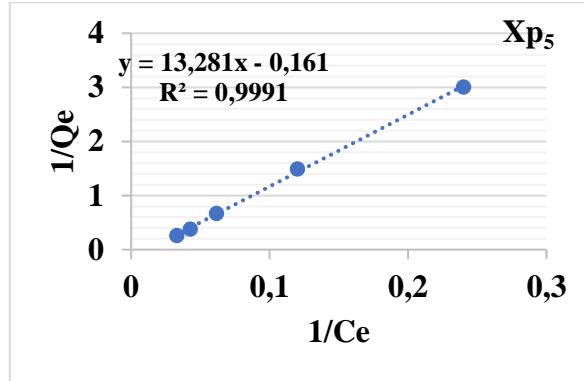


Figure IV.13 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Langmuir (Xp_1 , Xp_2 , Xp_3 , Xp_4 , Xp_5)

Tableau IV.4: Paramètres du modèle de Langmuir et le coefficient de corrélation

	T °C	Q_e (mg/g)	B	R^2
Xp_1	25	4,3649	0,1307	0,9834
Xp_2	25	4,9285	0.0429	0,8737
Xp_3	25	5,2910	0.2807	0,9473
Xp_4	25	0,0333	0.2381	0,7307
Xp_5	25	6,2111	0.0121	0,9991

D'après les résultats obtenus, on peut déduire que Xp_5 est celui qui le mieux décrit par le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation 0,9991.

➤ **Modèle de Freundlich :**

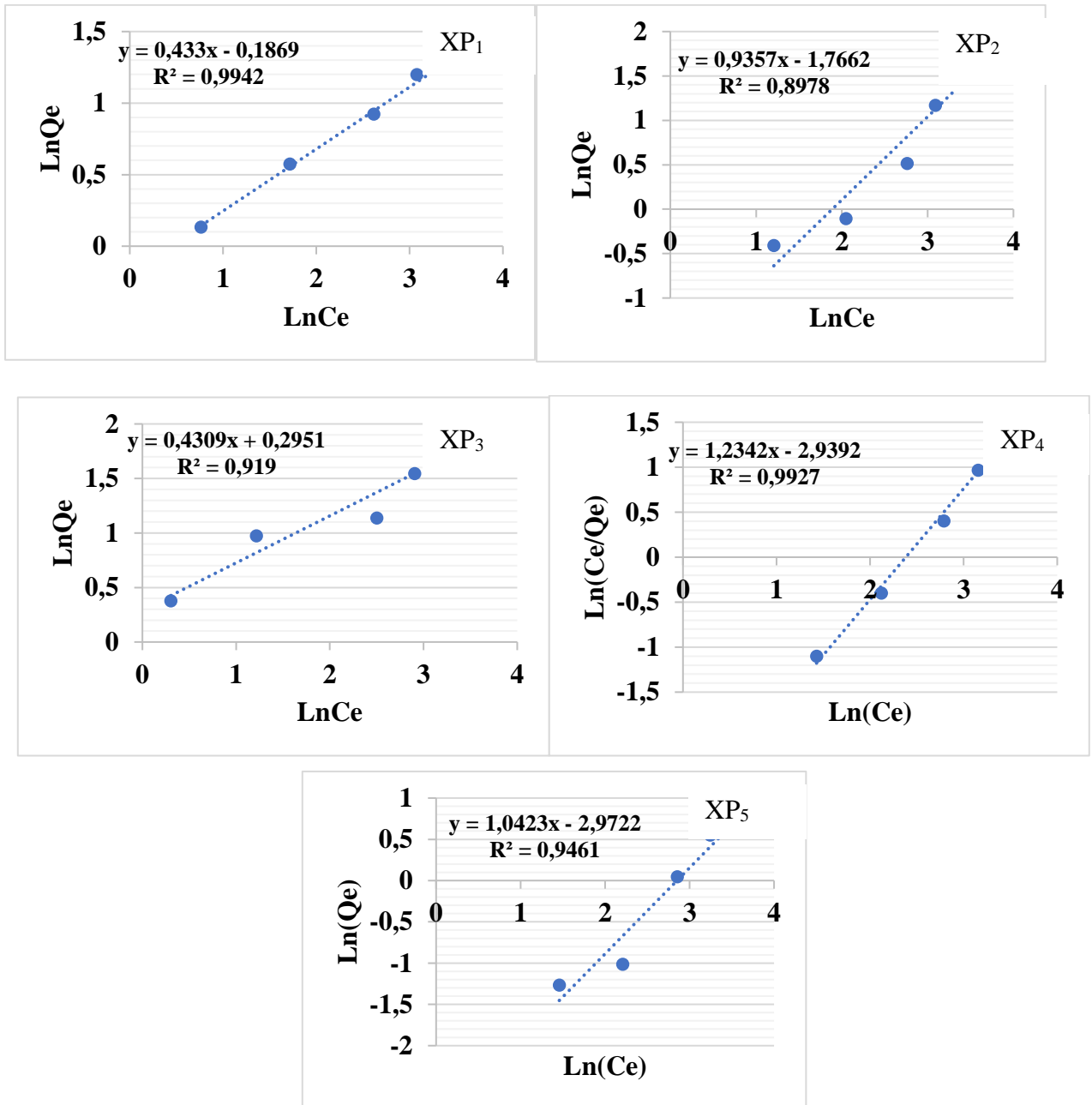


Figure IV.14 : Modélisation d'isotherme d'adsorption par l'équation de Freundlich (Xp₁₁, Xp₂, Xp₃, Xp₄, Xp₅)

Tableau IV.5 : Paramètres du modèle de Freundlich et le coefficient de corrélation (X_{p1} , X_{p2} , X_{p3} , X_{p4} , X_{p5})

	T °C	Ln K_r	N	R ²
X_{p1}	25	0,1869	2,3095	0,9942
X_{p2}	25	1,7662	1,0687	0,8978
X_{p3}	25	0,2951	2,3207	0,919
X_{p4}	25	2,9722	0,9594	0,9461
X_{p5}	25	2,9392	0,8102	0,9927

D'après le tableau, on observe que tous les coefficients de corrélation R^2 obtenus sont acceptables, donc le modèle de Freundlich peut décrire les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption du RC par les PP.

IV.6. Etude cinétique :

L'étude est faite dont le but de déterminer la quantité de l'adsorbat (rouge Congo) fixée sur l'adsorbant depuis la mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre, elle permet d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion.

➤ **Cinétique du pseudo première ordre (partie biosorption) :**

A partir de l'équation donnée dans chapitre III qui représente la cinétique de pseudo premier ordre et sa forme linéaire, on peut calculer la constante de vitesse K_1 en traçant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de (t). Les paramètres de ce modèle sont rassemblés et les résultats sont représentés sur les figures suivantes :

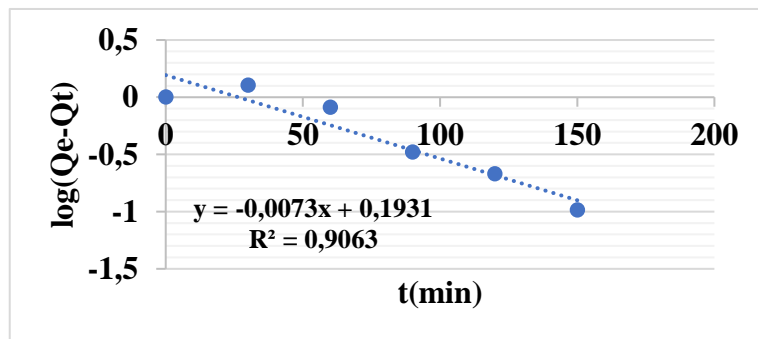


Figure IV.15 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo premier ordre

A partir de courbe présentée sur la figure IV.13, on peut calculer la constante de vitesse, le coefficient, et les écarts entre q_e expérimentale et q_e calculé, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau IV.6 : Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1^{er} ordre

C(mg/L)	R ²	K ₁	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)
20	0,9063	0,0073	1,5599	1,8846

D’après les résultats du tableau IV.5, nous remarquons que le modèle pseudo premier ordre n'est pas adapté pour la cinétique de cette adsorption compte tenu de faible valeurs de coefficient de corrélation. Alors, nous passons vers le cinétique suivant.

➤ **Cinétique du pseudo second ordre :**

A partir de l’équation représentative de la cinétique de pseudo second ordre et sa forme linéaire, on peut tracer $t/(Q_e-Q_t)$ en fonction de t pour différentes valeurs de concentration, ce qui nous permet de déterminer la constante de vitesse K_2 et le coefficient de corrélation. Les résultats sont représentés sur la figure suivante :

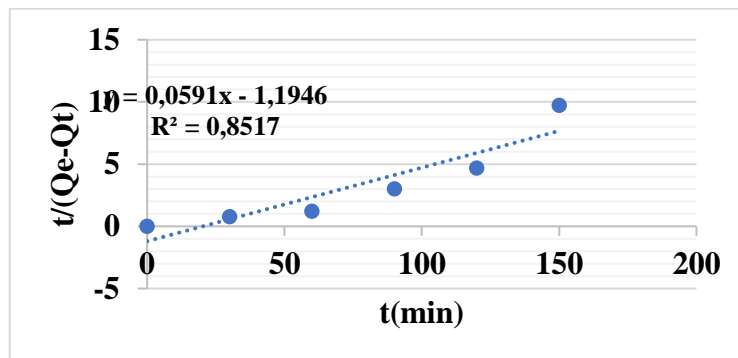


Figure IV.16 : cinétique d’élimination du RC selon le modèle du pseudo second ordre

Les valeurs des paramètres de cette cinétique sont regroupées dans le tableau IV.6:

Tableau IV.7: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2^{ème} ordre

C(mg/L)	R ²	K ₂	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)
20	0,8517	0,0591	0,8371	1,8846

D’après les résultats présentés sur le tableau précédent, on remarque que le coefficient de corrélation est très petit ($R^2=0,8517$) et ne présentent pas une bonne linéarité. Donc, on applique la 3^{ème} modèle.

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

L'application de l'équation $q_e = K_d \cdot \sqrt{t} + C$, aux données expérimentales permet de tracer q_e en fonction de \sqrt{t} qui représente le modèle de diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante :

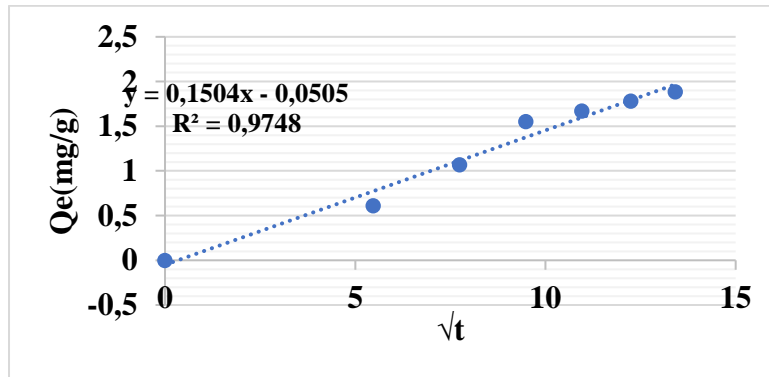


Figure IV.17 : cinétique d'élimination du RC selon le modèle de diffusion intra-particulaire

La courbe précédente montre une bonne linéarisation des résultats RC par le modèle de diffusion intra-particulaire. Les valeurs des paramètres de cette cinétique sont regroupées dans le tableau IV.8:

Tableau IV.8 : Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire

C(mg/L)	R ²	K _d	q _e (mg/g)	C
20	0,9748	0,1504	1,8846	1,0505

D'après la valeur de coefficient de corrélation, le droite $q_e=f(t)$ présentent une bonne linéarité ($R^2=0,9748$), nous pouvons conclure que la cinétique de biosorption de RC sur les PP suit le modèle de diffusion intra-particulaire.

➤ **Cinétique du pseudo première ordre (partie adsorption) :**

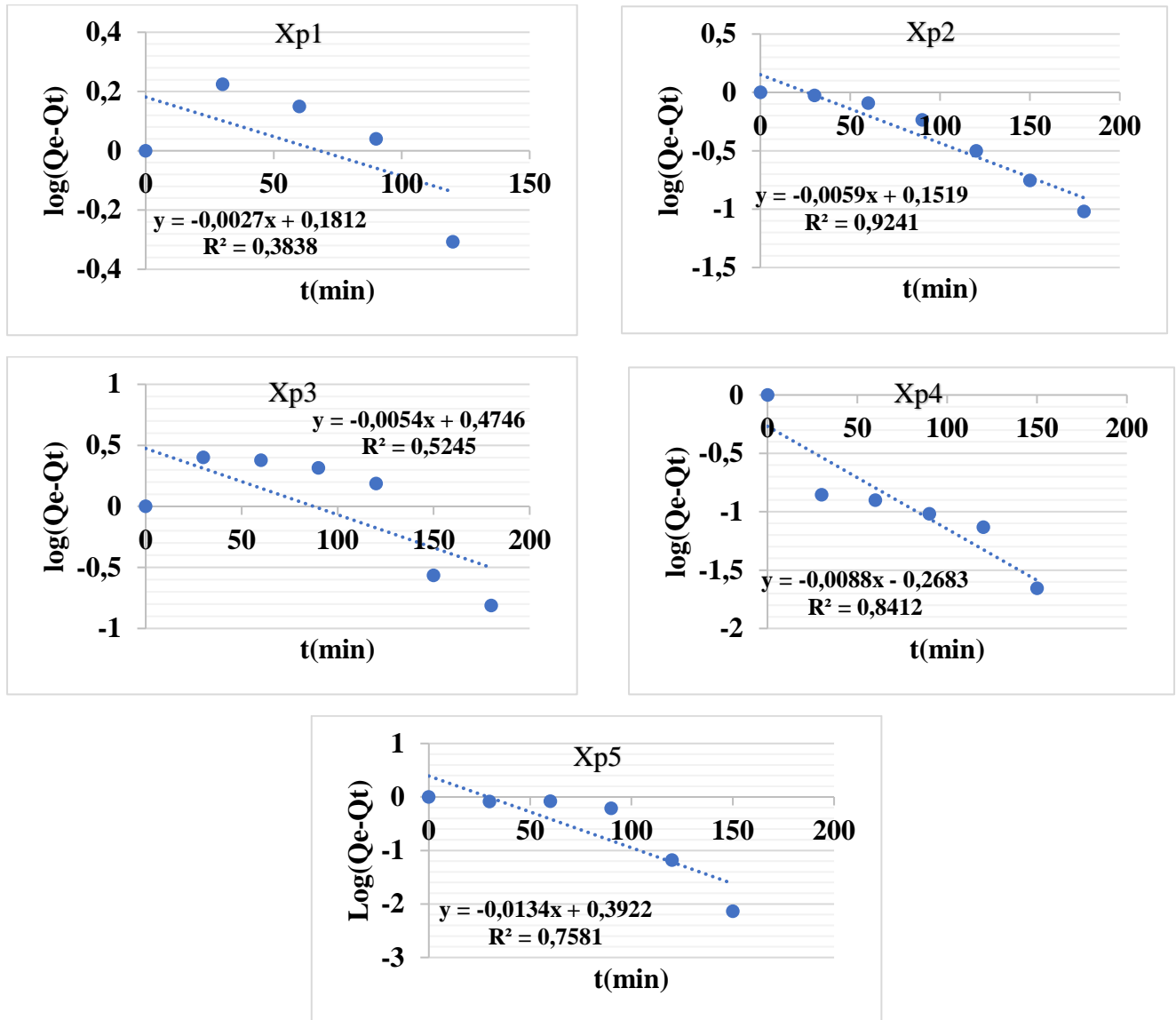


Figure IV.18 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo premier ordre (Xp₁, Xp₂, Xp₃, Xp₄, Xp₅)

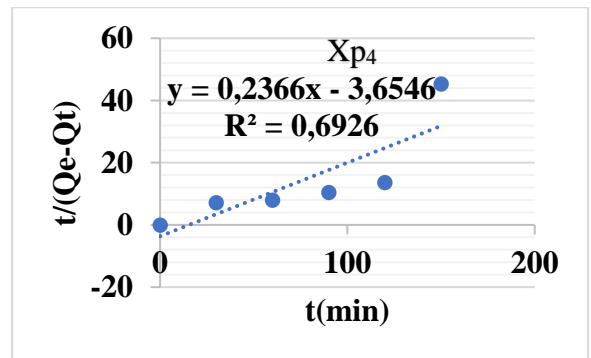
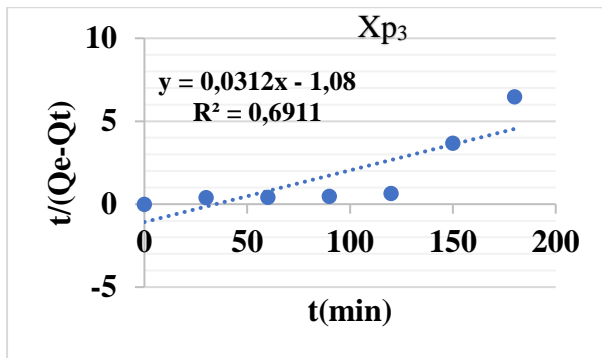
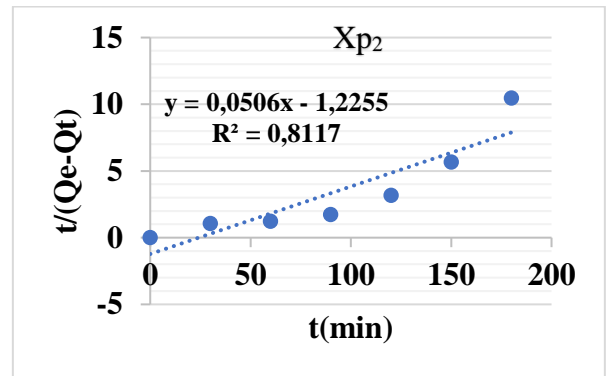
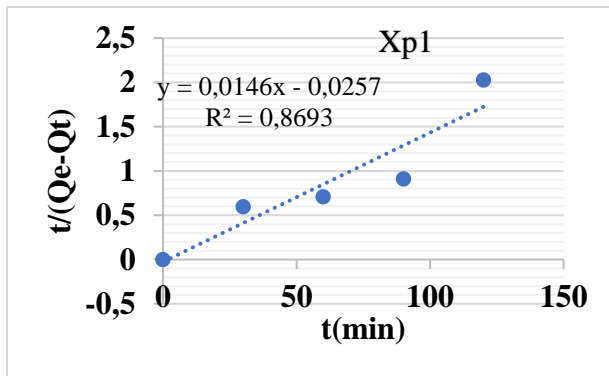
Les valeurs des constantes de pseudo premier ordre de (Xp₁, Xp₂, Xp₃, Xp₄ et Xp₅) sont regroupées dans le tableau IV.9:

Tableau IV.9: Valeurs des constantes de modèle cinétique de 1^{er} ordre

	C(mg/L)	R ²	K ₁	q _{e exp} (mg/g)	q _{e cal} (mg/g)
Xp ₁	20	0,3838	0,0027	1,5178	2,5169
Xp ₂	20	0,9241	0,0059	1,4187	1,6732
Xp ₃	20	0,5245	0,0054	2,9826	1,6713
Xp ₄	20	0,8412	0,0088	1,8548	1,0463
Xp ₅	20	0,7581	0,0134	2,4672	1,4949

Les faibles coefficients de corrélation des droites de lissage des points expérimentaux ainsi que l'écart important entre les quantités adsorbées ; expérimentales (q_{e exp}) et calculées à partir du modèle (q_{e cal}) (tableaux IV.8) permettent de conclure que la cinétique d'adsorption n'est pas du premier ordre.

➤ **Cinétique du pseudo second ordre :**



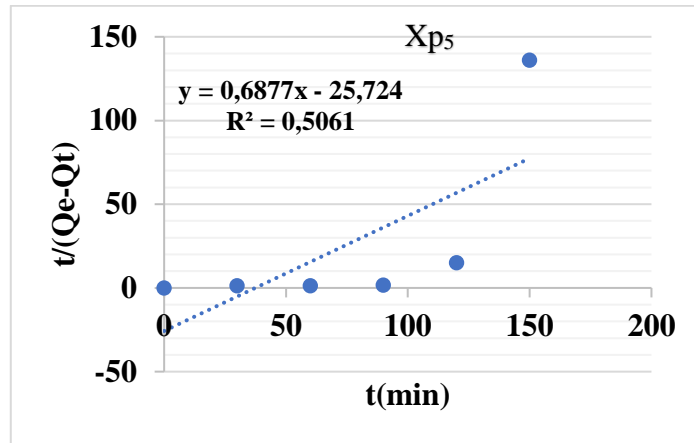


Figure IV.19 : Cinétique d'élimination du RC selon le modèle du pseudo second ordre (Xp_1 , Xp_2 , Xp_3 , Xp_4 et Xp_5)

Les valeurs des constantes de pseudo second ordre de (Xp_1 , Xp_2 , Xp_3 , Xp_4 et Xp_5) sont regroupées dans le tableau IV.10:

Tableau IV.10 : Valeurs des constantes de modèle cinétique de 2^{ème} ordre

	C(mg/L)	R ²	K ₂	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)
Xp ₁	20	0,8693	0,0146	38,9105	2,5169
Xp ₂	20	0,8117	0,0506	0,8159	1,6732
XP ₃	20	0,6911	0,0312	0,9259	1,6713
Xp ₄	20	0,6926	0,2366	0,2736	1,0463
Xp ₅	20	0,5061	0,6877	0,0389	1,4949

D'après les résultats déterminés à partir de ce modèle, nous remarquons que la cinétique pseudo-second-ordre n'est pas régie. Donc nous nous tournons à la méthode suivante.

➤ **Modèle de diffusion intra-particulaire :**

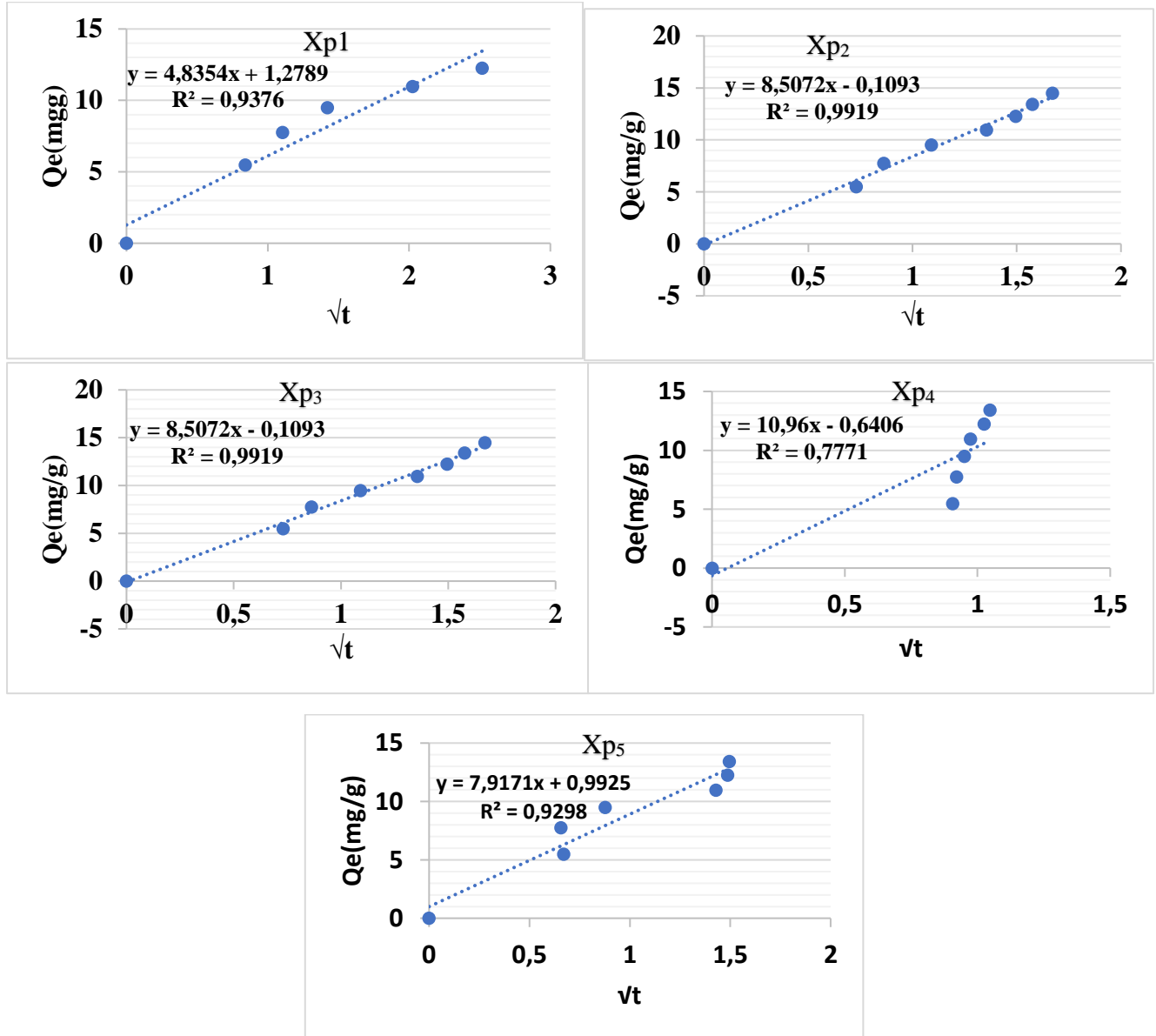


Figure IV.20 : cinétique d'élimination du RC selon le modèle de diffusion intra- particulaire (Xp1, Xp2, Xp3, Xp4 et Xp5)

Les valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire de (Xp1, Xp2, Xp3, Xp4 et Xp5) sont regroupées dans le tableau IV.11 :

Tableau IV.11 : Valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire

	C(mg/L)	R ²	K _d	q _e (mg/g)	C
Xp ₁	20	0,9376	4,8354	2,5169	1,2789
Xp ₂	20	0,9919	8,5072	0,1093	0,0505
XP ₃	20	0,9919	8,5072	1,6713	0,1093
Xp ₄	20	0,7771	10,96	1,0463	0,6406
Xp ₅	20	0,9298	7,9171	1,4949	0,9920

D'après les valeurs des coefficients de corrélation, les droites $q_e=f(\sqrt{t})$ présentent une bonne linéarité en Xp₂ et Xp₃ ($r^2 =0,9919$) . Ces résultats expérimentaux suggèrent que le modèle de diffusion intra-particulaire est le plus adapté pour décrire l'adsorption du RC sur le CA.

Conclusión Générale.

Conclusion générale :

Ce travail avait pour principal objectif de démontrer l'intérêt d'utiliser de substance naturelle comme un bio-adsorbant pour décolorer les eaux usées industrielles contenant un colorant cationique. Pour atteindre notre objectif, nous avons étudié le comportement de pétioles de palmier pour adsorber le Rouge de Congo à partir de solutions aqueuses ainsi que de déterminer les points optimaux de quelques paramètres physico-chimiques.

Les effets des paramètres opératoires tels que : la concentration initiale du soluté, la masse de biosorbant, la température du milieu, le pH initial de la solution ont été examinés et montré que :

- La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du RC.
- L'augmentation de la masse de biosorbant entraîne une diminution de la capacité de sorption-adsorption.
- L'augmentation du pH entraîne une augmentation de la capacité de sorption-adsorption.
- L'étude de l'influence de la température a montré que l'adsorption est endothermique.

Les données de cinétique d'adsorption étaient bien ajustées par le modèle de diffusion intra-particulaire avec coefficient de régression proche de 1.

Concernant l'isotherme d'adsorption, le modèle de Freundlich décrit bien les résultats expérimentaux avec un coefficient de corrélation élevé.

Ces résultats sont obtenus dans la partie biosorption même que la partie d'adsorption.

Tous ces résultats révèlent que les pétioles de palmier pourraient être utilisés efficacement comme un adsorbant à faible coût, pour l'élimination du colorant rouge de Congo d'une solution aqueuse.

Références

Bibliographiques

Références bibliographies :

1. Saquib, M. and M. Muneer, *TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions*. Department of Chemistry, Aligarh Muslim University, Aligarh-202002, India *Dyes and Pigments*, 2003. **56**(1): p. 37-49.
2. Demirbas, A., *Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review*. *Journal of hazardous materials*, 2009. **167**(1-3): p. 1-9.
3. Crini, G., et al., Book sections *Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la littérature*. 2007, Presses universitaires Bourgogne de Franche-Comté LCE - Laboratoire Chrono-environnement - UFC (UMR 6249) Sciences et Techniques .
4. Omar, S., *Etude de l'adsorption d'un colorant sur un matériau à base d'argile modifiée par le cuivre et le cadmium*. *diplôme de Master en chimie* 2018.
5. Hamida, S. and Y.M. Hadjira, *Étude de la dégradation du colorant bleu de méthylène Par l'électrocoagulation*. *n diplôme de Master en Chimie* 2018.
6. WEFA, O., *Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée*. *Master en chimie* 2017/2018.
7. ZEGGAI, S. and L. KHERCHOUCHE, *Etude de l'adsorption d'un colorant textile en solutions aqueuses sur un charbon actif*. *Master en Génie des procédés option génie de l'Environnement* 2018.
8. El-Khamssa, G., *Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût*. *THESE DOCTORAT* 2013.
9. amine, M.M., *Adsorption d'un colorant basique (Bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bentonite)*. *Mémoire Master* 2014.
10. Birech Abir, H.H., *Adsorption dynamique de Bleu de méthylène sur charbon actif commercial*. *MÉMOIRE MASTER ACADEMIQUE* 2016.
11. Nabila, B., *Traitement des colorants textiles par procédés de couplage : Fenton-enzyme*. *Thèses de Doctorat* 2016.
12. Asma, Z.A.-B., *Traitement des effluents issus de l'industrie pharmaceutique par photocatalyse (cas de vert de méthyle)*. 2018.
13. LECOMTE, M., *Rouge Congo aqueux Rouge Congo SDS*. *Article* 2011.

14. MERZOUG, N.N., *Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques*. 2014, University of Souk Ahras.
15. Leinekugel-le-Cocq, D., *Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (PSA)*. 2004, Université Claude Bernard-Lyon I Diplôme de Doctorat .
16. Bechki, M.K. and A. Lounas, *Préparation et caractérisation du charbon actif à partir des noyaux du palmier dattier et des coquilles des noix*. Mémoires de Master 2019.
17. Arab, L., *Propriétés adsorbantes d'argiles anioniques: synthèse et caractérisation*. Mémoire de Magistère, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2005: p. 33.
18. Hubbe, M.A., et al., *CELLULOSIC SUBSTRATES FOR REMOVAL OF POLLUTANTS FROM AQUEOUS SYSTEMS: A REVIEW. 2. DYES*. BioResources, JOURNAL 2012. 7(2): p. 2592-2687.
19. SMAHI Née SENOUCI-BEREKSI, Z., *Essais de valorisation d'un déchet cellulosique: tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques*. Doctorat LMD en chimie 19/03/2017.
20. Barka, N., *Etude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micropolluants sur les phosphates naturels et le charbon actif*. Memory of the end of study Presented to the Faculty of Science of Agadir for obtaining the diploma of Detailed Higher education, Agadir, 2004.
21. Gherbi, N., *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. THÈSE DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCEDES 2008.
22. Guivarch, E., *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques*. 2004, Thèse de doctorat en Chimie Université de Marne-la-Vallée.
23. Chebira, N.A.S., *Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales* THÈSE DOCTORAT EN SCIENCES EN GENIE DES PROCEDES 2008.
24. GHEZIR, A., *Etude de l'adsorption de la caféine par les résidus d'orange*. mémoire de master 2015.
25. TAYEB, B. and B. MOUHOU, *Elimination d'un colorant textile basique (Rouge azucryl) par des rejets de phosphates de Djebel-Onk (Tébessa, Algérie)*. Mémoire de Master 2015.

26. W.J. Weber, B.M.V., *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire I.
27. SUN, L.-M. and F. Meunier, *Adsorption. aspects théoriques*. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés, 2003. **2**(J2730): p. J2730. 1-J2730. 16.
28. El Haité, H., *Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation*. 2010, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne Article.
29. Mouad, C., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant)*. Mémoire MASTER ACADEMIQUE 2012.
30. Hammache, F., *modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif dans un réacteur tubulaire à lit fixe*. Mémoire de magister, Université A. Mira-Bejaia 2006.
31. N. Chabane, N.B., « *Cinétique d'adsorption du phénol sur du charbon actif en grains dans un réacteur tubulaire à lit fixe fonctionnant en circuit fermé et modélisation du procédé en circuit ouvert* ». Mémoire d'ingénieur, Université de Bejaia,, 2007.
32. J.HOWARD D.D.G.MC.CONNELL J.PHYS CHEM, 1967. **71**: p. 2974-2981-2991.
33. Bouziane, N., *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. MAGISTER EN CHIMIE 2007.
34. Boudrahem, F., *Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+ II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé*. 2006, thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie.
35. al, R.B.e., *Journal of Hazardous Materials*, Journal 2009. **162**: p. 1522-1529.
36. MOUAZIZ, S., *Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium—Application à l'adsorption du bleu Telon*. Mémoire de master, Université de Tlemcen, 2012: p. 29.
37. Febrianto, J., et al., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*. *Journal of hazardous materials*, 2009. **162**(2-3): p. 616-645.
38. Davis, A.P., D. Matange, and M. Shokouhian, *Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column*. *Journal of Soil Contamination*, 1998. **7**(3): p. 371-393.
39. C., A., D.L., Sparks, S., Levinson and I., Ravina, *Kinetics of soil chemical reactions: Relationships between empirical equations and diffusion models*. *J. Soil Sci. Soc. Am. J*, Science Society of America Journal 1991. **55**: p. 1307-1312.

40. Young J. lee, E.J.E.a.R.J.R., *sorption mécanisms of zinc onhydroxyapatite : Systematic Uptake Studies and EXAFS Specroscopy Analysis*. Environ.Sci.Technol, Articl 2005. **39**: p. 4042-4048.
41. Benabderrahmane, M.O., *Biosorption du plomb sur une biomasse (Pleurotus Mutilus)*Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, 2006: p. 2.
42. Matatov-Meytal, Y. and M. Sheintuch, *Catalytic fibers and cloths*. Applied Catalysis A: General, Journal 2002. **231**(1-2): p. 1-16.
43. Brasquet, C., *Procédés d'adsorption sur tissus de carbone active, application au traitement des eaux*. Thèse de doctorat en Chimie. Microbiologie de l'eau 1998, Pau.
44. MOUMENINE, S., *Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant.ingénieur en chimie* 2011.
45. Bounour, I., *Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de: phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain*. mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009: p. 3.
46. Lopez-Ramon, M.V., et al., *On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques*. Carbon, Journal 1999. **37**(8): p. 1215-1221.
47. Chenine, M., *Préparation et caractérisation d'un charbon actif issu d'un déchet de café par voie chimique (effet de taux d'adjuvant)*. Mémoire Master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012: p. p.9-10.
48. Mokrani, S. and S. Hafsi, *Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique.Mémoire Master* 2011.
49. Chauvel, A. and G. Monnier, *Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie: examen des problèmes posés par la caractérisation de la texture de certains sols tropicaux*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences. Série D: Sciences Naturelles, 1967. **264**(16): p. 1969-1972.
50. Langmuir, I., *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. Journal of the American Chemical society, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
51. H.Freundlich, *An adsorption in solutions, Physic-Chem.Journal* 1906. **56**: p. 385-471.
52. HASNAIN M I, S.L., FARIDHA A, ASAARI H, HAMIDI A , AZAM RAMLI and D.A. N, 2007. **74**(2): p. 446-453.
53. Ali, F.H.A., *Palmier dattier : arbre de la vie entre le passé, le présent et le futur.Partie 2*. Ed,Dare el arabia, Kairo, Egypt 14517/ ISBN977-258-196-5, 2005.

54. Kenza, A., *Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie. Doctoral thesis, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA.* 2018.
55. Y. Seki, K.Y., *Adsorption.* 2006. **98**: p. P89-100
56. Faouzia, B., *Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus del'agriculture.* MAGISTER , Génie Chimique UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1 (ALGERIE), 2014.