

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

UNIVERSITE AHMED DRAIA D'ADRAR
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**ETUDE D'ADSORPTION DE QUELQUE
COLORANTS ANIONIQUES**

Présenté par :

- ❖ SLIMANI Zohra
- ❖ NOUAR Asma

Membres de jury :

Dr. CHERGUI Yamina	Rapporteur	MCB	Université d'ADRAR
Dr. HENNOUDA Sarra	Co-Rapporteur	MCB	Université d'ADRAR

Année Universitaire : 2020/2021

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République algérienne populaire et démocratique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAYA - ADRAR

BIBLIOTHÈQUE CENTRALE

Service de recherche bibliographique

N°.....B.C/S.R.B//U.A/2021



جامعة احمد دراية - ادرار

المكتبة المركزية

مصلحة البحث البليوغرافي

الرقم.....م.م/م.ب.ب/ج.أ/2021

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): شرعي بسبت

المشرف مذكرة الماستر.

الموسومة بـ: Etude d'adsorption de quelques colorants anioniques

من إنجاز الطالب(ة): سليماي الزهرة

و الطالب(ة): نوار أسماء

كلية: العلوم والتكنولوجيا

القسم: علوم الكيمياء

التخصص: كيمياء المحال

تاريخ تقييم / مناقشة: 2021 / 06 / 26

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها. ويماكنهم إيداع النسخ الورقية (02) والالكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

06 جويلية 2021

ادرار في:

مساعد رئيس القسم:

أ. قوسلي محمد
مساعد رئيس قسم علوم المادة مكلف بالتدريس والتعليم في التدرج



Résumé:

La pollution des eaux et des sols par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement. Actuellement, la pollution suscite un intérêt particulier à l'échelle internationale.

La dépollution des eaux contaminées par les colorants s'avère nécessaire pour la protection de l'environnement. A cette fin, beaucoup de techniques de traitement ont été développées, mais malheureusement, ces technologies sont coûteuses. Il faut noter qu'il existe une méthode simple pour le traitement des eaux de rejet industriel et qui est l'adsorption. Cette technique est très attrayante pour sa simplicité et son faible coût. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif, car il possède des propriétés d'adsorption et de sélectivité exceptionnelles. Ce type d'adsorbant étant onéreux a poussé les scientifiques à développer de nouveaux matériaux biologiques. Le charbon active préparé à partir d'un déchet de source importante de déchets agricoles. En fait, ces sous-produits sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique. A cette fin nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un adsorbant à base de ce déchet par activation chimique et physique.

Cette étude consiste à évaluer le charbon actif pour la décoloration de l'eau contaminée par le Rouge Congo, Rhodamine B et bleu Remazol, en étudiant la capacité d'adsorption du charbon active. Après avoir déterminé l'effet des divers facteurs ayant une incidence sur l'adsorption, tels que la température, le pH, la concentration et la quantité du charbon active, une étude des isothermes et de la cinétique d'adsorption a été faite.

À la fin de cette étude, il a été établi que les résultats expérimentaux de l'adsorption du colorant sur le charbon active sont bien représentés par le modèle de Langmuir et le modèle pseudo-second ordre.

Mots-clés : Rhodamine B ; charbon active ; adsorption ; Langmuir ; température.

Summary:

The pollution of water and soil by certain industrial or agricultural chemicals is a source of environmental degradation. Currently, pollution is of particular interest internationally.

The decontamination of water contaminated with dyes is necessary for the protection of the environment. To this end, many treatment techniques have been developed, but unfortunately these technologies are expensive. It should be noted that there is a simple method for treating industrial wastewater and that is adsorption. This technique is very attractive for its simplicity and low cost. The most widely used adsorbent is activated carbon because it has exceptional adsorption and selectivity properties. This type of adsorbent, being expensive, has prompted scientists to develop new biological materials. Activated carbon prepared from waste from a major source of agricultural waste. In fact, these by-products are nevertheless likely to be of economic interest. To this end, we are interested in the development of an adsorbent based on this waste by chemical and physical activation.

This study consists of evaluating activated carbon for the discoloration of water contaminated with Congo Red, Rhodamine B and Remazol blue, by studying the adsorption capacity of activated carbon. After determining the effect of various factors affecting adsorption, such as temperature, pH, concentration and amount of activated carbon, a study of isotherms and adsorption kinetics was made.

At the end of this study, it was established that the experimental results of the adsorption of the dye on the activated carbon are well represented by the Langmuir model and the pseudo-second order model.

Keywords: Rhodamine B; activated carbon; adsorption; Langmuir; temperature.

ملخص:

تتكون هذه الدراسة من تقييم الكربون المنشط لتغيير لون المياه الملوثة بأحمر الكونغو والرودامين ب والأزرق ريمازول المستخدم في حالته الطبيعية وبدون تنشيط من خلال دراسة قدرته على امتصاص هذه الأصباغ.

بعد تحديد تأثير العوامل المختلفة التي تؤثر على الامتزاز ، مثل درجة الحرارة ، ودرجة الحموضة ، والتركيز وكمية الكربون المنشط ، تم إجراء دراسة متساوي الحرارة وحركية الامتزاز.

في نهاية هذه الدراسة ، تم التأكد من أن النتائج التجريبية لامتصاص الصبغة على الكربون المنشط يتم تمثيلها بشكل جيد من خلال نموذج لانغمير ونموذج الدرجة الثانية الزائفة.

الكلمات الرئيسية: الكونغو الأحمر ، ريمازول الأزرق ، رودامين ب ، الكربون المنشط ، الامتزاز ، متساوي درجة حرارة الامتزاز ، حركيات الامتزاز.

Remerciement

Nous remercions Dieu Tout-Puissant et le courage d'atteindre la fin du rêve.

Tous les mots restent faibles pour exprimer notre profonde gratitude et nos remerciements à :

encadreur CHERGUI Yamina pour sa supervision, sa riche contribution et ses précieux conseils pour nous aider à réaliser ce travail.

M. Iddou, directeur du laboratoire des ressources naturelles du désert, pour nous aider à terminer les travaux en laboratoire.

*Équipe de travail du laboratoire de chimie universitaire,
Nos petites familles pour le soutien et l'aide qu'elles nous ont apporté durant nos nombreuses années d'études.*

*Nos amis et camarades de classe, pour leur coopération et pour les bons moments que nous avons partagés lors de notre formation
Nous adressons nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidé, même d'un mot, de près ou de loin, à réaliser ce Travail*

ASMA & ZOHRA





Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes :

À ma très chère mère qui est ma source éternelle, de force, de courage et de motivation et qui n'a jamais cessé d'inonder ma soif de tendresse, d'amour et de compréhension.

À mon père qui a tout fait pour que je trouve le chemin de ma vie.

À toute ma famille.

À mon marie.

À mes meilleures amies Zohra .

À tous mes collègues.

ASMA



*Toutes les lettres ne sauraient trouver les
mots qu'il faut... Tous les mots ne
sauraient exprimer la gratitude, L'amour,
le respect,*

*Aussi, c'est tout simplement que :
Je remercie dieu tout puissant de m'avoir
donné la force de résister et d'arriver au
terme de ce travail.*

*Je dédie ce modeste travail :
À mon père qui est toujours présent dans
mon cœur.*

*À la source de tendresse et mon bonheur
ma mère Comme preuve de ma gratitude
qui m'a beaucoup soutenu.*

*À mes chers frères
À mes meilleures amies Asma
À tous mes amis en souvenir de notre
sincère et profonde amitié et des moments
agréables que nous*

ZOHRA

SOMMAIRE	
Résumé	I
Liste des tableaux	II
Liste des figures	III
Introduction générale	01
CHAPITRE I	
I - Introduction	03
I.1 –Définition de l’adsorption	03
I.2 –Types d’adsorption	03
I.2.1 -L’adsorption physique ou physisorption	03
I.2.2 -L’adsorption chimique (ou chimisorption)	04
I.3 -Mécanisme d’adsorption	05
I.4 -Facteurs influents l’adsorption	06
• La température	06
• Agitation	06
• pH	06
• La surface spécifique	06
• Masse de l’adsorbant	07
• Nature des groupements fonctionnels	07
• Solubilité de l’adsorbat	07
• Polarité	07
• Structure moléculaire de l’adsorbat	07
• Masse moléculaire de l’adsorbat	07
I.5 -Les équilibres d’adsorption	07
I.6 -Classification d’isotherme d’adsorption	08
a. classification de Giles	08
b. Classification de l’IUPAC	09
I.7 -Modélisation des isothermes d'adsorption	10
a. Le modèle de Langmuir	10
b. Modèle de Freundlich	11
c. Le modèle de Temkin	12
e. Isotherme B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER)	13
f. Isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R)	14
I.8 -Cinétique d’adsorption	15
a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	15
b. Modèle cinétique du pseudo-seconde ordre	15
c. Modèle d'Elovich	16
d. Modèle de diffusion intra-particulaire (ou diffusion interne)	16
I.9 -Thermodynamique d’adsorption	17

CHAPITRE II	
II.1- Introduction	19
II .2-Définition	19
II.3- Classification standard des colorants	19
II.3.1- Classification Chimique	20
a. Les colorants azoïques	20
b. Les colorants anthraquinoniques	21
c. Les colorants triphénylméthanes	21
d. Les colorants indigoïdes	22
e. Les colorants xanthènes	22
f. Les phtalocyanines	23
g. Les colorants nitrés et nitrosés	23
II.3.2- Classification tinctoriale	23
a. Colorants réactifs	24
b. Colorants directs	24
c. Colorants dispersés	24
d. Colorants acides ou anioniques	25
e. Colorants basiques ou cationiques	25
f. Colorants de cuve	26
g. Colorants à mordants	26
II.4-quelque Colorants acides ou anioniques	26
a. L'éosine	26
b. La fluorescéine	27
c. La mercurescéine	27
CHAPITRE III	
III. Introduction	29
III.1 Les méthodes d'analyses	29
• spectrophotomètre UV-visible	29
• Domaine Spectral	29
• Principe	30
• Le charbon actif comme adsorbant	31
III .2 Produits et Matériel	38
III .3Modes opératoires	38
III .3.1 Préparation des solutions de colorant	40
III .4 Les expériences d'adsorption	40
III .4.1Effet de masse	40
III.4.2 Effet de pH	41
III.4.3 Cinétique d'adsorption	41
III. 4.4 L'isotherme d'adsorption	41
CHAPITRE IV	
IV. Introduction	42
IV.1 Effet de la masse d'adsorbant	42
IV.2 Effet du pH	43
IV .2. Etude d'adsorption des BR, RD, RC	44
IV .2.1Etude cinétique d'adsorption	44
IV .3 Modèle Cinétiques	44

IV .3.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	44
IV .3.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre	45
IV .3.3Modèle de diffusion intra particulaire	46
IV .4. Etude de l'équilibre d'adsorption	47
IV.4.1 Modélisation des Isothermes	48
IV .4.2 Etude thermodynamique	52
Conclusion général	
Référence Bibliographiques	
Liste de tableau	
Tableau .1 : caractéristique des deux types d'adsorption.	5
Tableau .2: Propriétés physico-chimiques du Rhodamine b	31
Tableau .3: les valeurs d'étalonnages du RD	32
Tableau .4: Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo	34
Tableau.5: les valeurs d'étalonnages du Rouge Congo.	34
Tableau .6: Propriétés physico-chimiques du Bleu Remazol (BR)	35
Tableau .7: les valeurs d'étalonnages du BR	36
Tableau .8: Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles	37
Tableau .9: Les valeurs des paramètres d'équilibres des deux modèles	42
Tableau .10: paramètres thermodynamique de l'adsorption	45
Liste des figure	
Figure .1 : phénomène d'adsorption	04
Figure .2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	05
Figure .3 : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles	08
Figure .4 : les six types d'isothermes selon la classification IUPAC	10
Figure .5 : Exemple de colorant azoïque	20
Figure .6 : Exemple de colorant anthraquinonique	21
Figure .7 : Exemple de colorant triphénylméthane	21
Figure .8 : Exemple de colorant indigoïde	22
Figure .9 : Exemple de colorant xanthène	22
Figure .10 : Exemple de colorant phtalocyanine.	23
Figure .11 : Exemple de colorant nitré	23
Figure.12 : Les groupes réactifs de colorant réactif	24
Figure.13: structureur direct	24
Figure .14 :disperse blue1	24
Figure .15 : Colorant rouge acide	26
Figure .16 : Bleu de méthylène	26
Figure .17 : Colorant de cuve	27
Figure .18 : Exemple de colorant à mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9)	27
Figure .19: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible	29
Figure .20: spectres IR de matériau de charbon actif étudié	30
Figure .21: La courbe d'étalonnages du RD	34
Figure.22: La courbe d'étalonnages du RC	36
Figure .23: La courbe d'étalonnages du BR	38
Figure.24 : pHPZC de charbon active par NaCl	40
Figure .25 : Effet de la masse sur l'adsorption du BR, RD, RC (C=50 mg/L).	42
Figure.26:effet du pH sur l'adsorption du (BR, RD, RC)	43
Figure.27:Effet du temps de contact sur l'adsorption du (RD, RC et BR)	44
Figure.28:Modèle cinétique de pseudo-premier ordre du (RD, RC et BR).	45

Figure.29:Modèle cinétique de pseudo-secon dordre du (RD, RC et BR)	45
Figure. 30:Modèle de diffusion intraparticulaire du (RD, RC et BR).	46
Figure.31 Isothermes d'adsorption du (RD, RC et BR) par le charbons actifs étudié	48
Figure.32:modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du RD, RC et BR sur charbon active.	50
Figure.33:modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du RD, RC et BR sur charbon active.	51
Figure .34: Variation de la constante d'adsorption ($\ln K$) en fonction de (1/T)	53

*Introduction
générale*

Introduction générale :

Aujourd'hui plus que jamais, nous pouvons être sûrs que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont responsables de l'aggravation de la pollution environnementale. Les sources de pollution sont de plus en plus nombreuses et diverses (industrie, automobile, pétrole, agriculture, rejets plastiques, produits de consommation,...). Ces polluants comprennent les colorants. [1]

L'industrie textile fait partie des nombreuses industries grosses consommatrices d'eau, et utilisation des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer les textiles. [1] Les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Ces colorants peuvent contenir des groupements fonctionnels, naturels ou bien provenant de réactions chimiques ou de synthèse. Ces derniers présentent de nombreuses applications dans différents domaines comme par exemples la teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres, les colorations des denrées alimentaires, les colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques. Pour leurs majorités, ces colorants sont des composés difficilement biodégradables, ils sont reconnus, toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux. [2]

La réduction voire l'élimination de ces colorants est donc nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements opérationnels à l'échelle de laboratoire et industriels existent déjà, elles incluent des procédés physicochimiques (adsorption, filtration membranaire, méthodes de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Dans cette étude, nous avons opté pour le procédé d'adsorption qui est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus utilisées pour enlever de l'eau les composés organiques et ions métalliques en général. [3]

L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande Surface spécifique mais ce procédé reste très coûteux. [4]

La première partie de ce travail concerne une recherche bibliographique sur la problématique étudiée. Dans le premier chapitre, nous commençons par introduire le phénomène d'adsorption sous ces différents aspects. et le chapitre deux est présentée une étude bibliographique relative aux différentes classes de colorants.

Dans la deuxième partie, expérimentale, nous présentons le matériel utilisé, ainsi que les méthodes et le mode de préparation des solutions.

Nous avons commencé par étudier l'effet de certains paramètres important ayant une influence sur le pouvoir décolorant du matériau utilisé, en l'occurrence, la concentration initiale en colorant, la masse de Charbon active, la vitesse d'agitation, le pH du milieu aqueux et la température. Aussi, nous avons étudié la cinétique, les isothermes et la thermodynamique du procédé d'adsorption des colorants sur le Charbon active ainsi Dans le dernier chapitre, nous tentons d'interpréter les résultats issus de ces expériences après avoir optimisé les paramètres opératoires. Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

Chapitre I
Étude

Bibliographique
Sur l'adsorption

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons des données bibliographiques sur différents Types d'adsorption, Mécanisme d'adsorption, Facteurs influents l'adsorption, Les équilibre d'adsorption et Classification d'isotherme d'adsorption, Modélisation des isothermes, cinétique et thermodynamique d'adsorption.

I.1 - DÉFINITION DE L'ADSORPTION :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [5].

I.2 - TYPES D'ADSORPTION :**I.2.1 - L'adsorption physique ou physisorption :**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [6]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (La liaison physique est plus faible) La physisorption est rapide et réversible. [7] La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [8].

I.2.2 - L'adsorption chimique (ou chimisorption) :

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [6]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. [8]

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire, car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couche multimoléculaires [9]. L'intérêt de l'adsorption chimique réside surtout dans les relations avec la catalyse. [10]

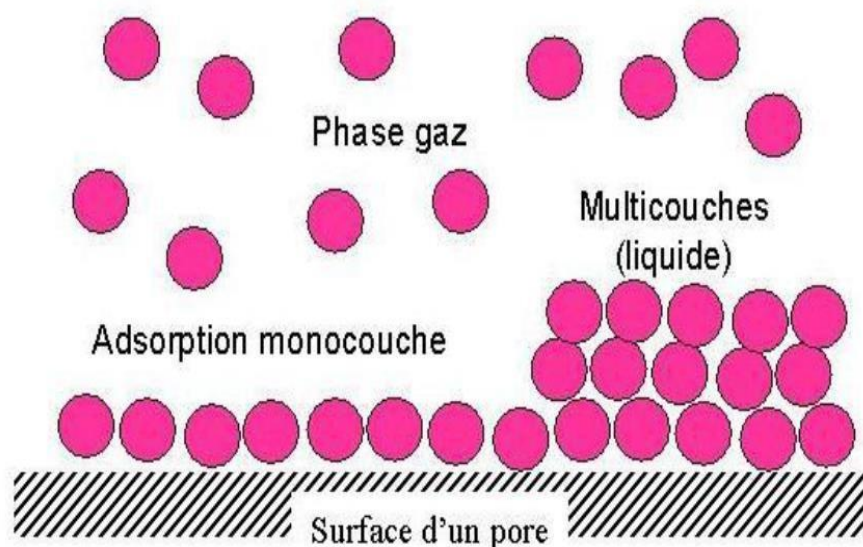


Figure .1 : phénomène d'adsorption [10].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de l'adsorption chimique sont récapitulées dans le tableau.1 [11, 12- 13].

Tableau .1 : caractéristique des deux types d'adsorption.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
énergie d'adsorption	5 à 10 kcal/mole	20 à 100 kcal/mole
température de processus	inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Élevée
nature de liaison	physique (Van Der Waals)	Chimique
désorption	plus ou moins parfaite	Difficile
énergie d'activation	non appréciable	peut être mise en jeu
cinétique	très rapide	Lente
état de surface	formation de multicouches	conduit tout ou plus à une monocouche

I.3 -MÉCANISME D'ADSORPTION :

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. (La figure.2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de soluté susceptibles d'interagir avec le solide [14].

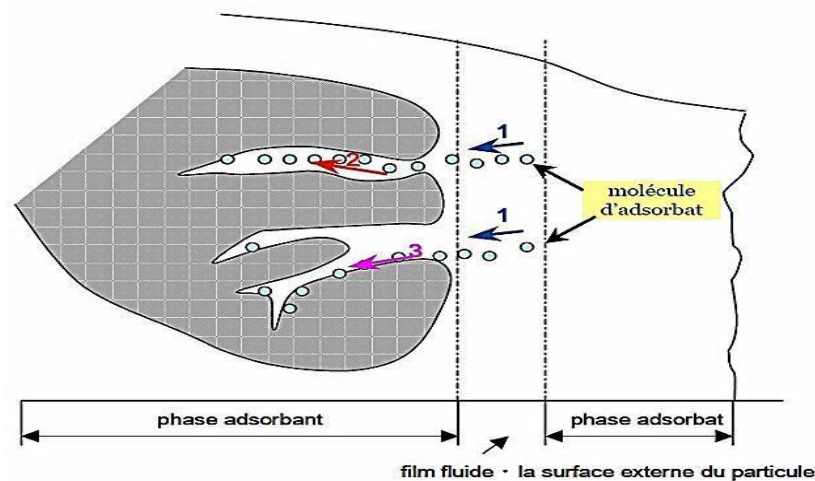


Figure .2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbât au sein d'un grain [15].

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

- 1) Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

I.4 -FACTEURS INFLUENTS L'ADSORPTION :

Dans le cas de l'adsorption en phase liquide, un grand nombre des facteurs sont susceptibles d'avoir une influence sur le processus d'adsorption, parmi eux on distingue les facteurs suivants :

- **La température :**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevée (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température de processus dès le départ [16].

- **Agitation :**

Les conditions d'agitation sont également importantes car elles peuvent avoir une influence sur la distribution des molécules de colorant dans la solution. L'agitation doit permettre d'obtenir une bonne homogénéisation de la suspension de façon, notamment, à atteindre plus rapidement l'état d'équilibre. En général, la vitesse d'agitation joue un rôle sur le processus diffusionnel cinétique et n'a aucune influence sur les capacités de fixation [17].

- **pH :**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption [18].

- **La surface spécifique :**

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [16]. Plus la surface spécifique est grande, plus l'adsorption est meilleure [16].

- **Masse de l'adsorbant :**

L'influence de la masse de l'adsorbant a été étudiée sur de nombreux systèmes. Il faut cependant prendre certaines précautions en interprétant ces études, car l'influence de la masse est également fonction de la porosité du substrat. Afin de caractériser au mieux l'influence de la masse sur l'adsorption, il faut alors étudier l'adsorption d'un adsorbant sur un substrat non poreux [18,19].

- **Nature des groupements fonctionnels :**

Bien que les propriétés précédemment situées jouent un rôle primordial dans la capacité d'adsorption, ce sont des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant qui influent principalement sur celle-ci [16].

- **Solubilité de l'adsorbat :**

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

- **Polarité :**

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour un adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine [7].

- **Structure moléculaire de l'adsorbat :**

Plus la structure moléculaire des particules fixer est grande, plus le remplissage des pores

s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

- **Masse moléculaire de l'adsorbat :**

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc la probabilité d'être adsorbées est plus grande [16].

I.5 -LES ÉQUILIBRES D'ADSORPTION :

Pour décrire l'équilibre d'adsorption à l'interphase liquide/solide, il est recommandé de présenter la variation de la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant (q_e) en fonction de la concentration restante dans la solution (C_e) à l'équilibre à une température constante en employant l'équation suivante :

Où :

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

- V : volume de la solution (l).
- C_0 : concentration initial de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- m : masse de l'adsorbant (g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat - adsorbant étudié [20].

I.6 -CLASSIFICATION D'ISOTHERME D'ADSORPTION :

On distingue deux classifications :

a. classification de Giles :

- **classe S** : les isothermes de classe **S** indiquent une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant [21].
- **classe L** : les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur à mesure de la progression de l'adsorption [15].
- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [13].

- **Classe C** : les isothermes de classe C présentent une linéarité à faibles concentrations. Ces courbes se rencontrent lorsqu'il y'a compétitivité entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [19].

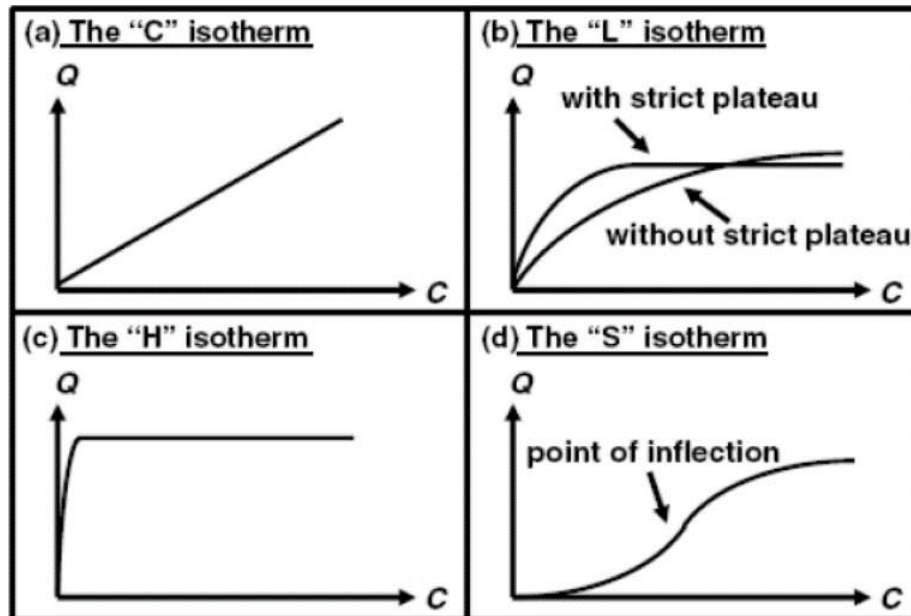


Figure .3 : Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

b. Classification de l'IUPAC :

- Les isothermes de **type I** sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbant et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.
- Les isothermes de **type II**, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un **type I** et une isotherme de **type II** (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche de surface externe).
- Les isothermes de **type III** Cette isotherme est relativement rares elle indique la formation des couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et des interactions adsorbant-adsorbant relativement fortes.
- Les isothermes de **type IV** peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de **type II** (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de **type IV** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

- Les isothermes de **type V** reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [22].
- Les isothermes de **type VI** présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouches sur une surface non-poreuse très homogène [23].

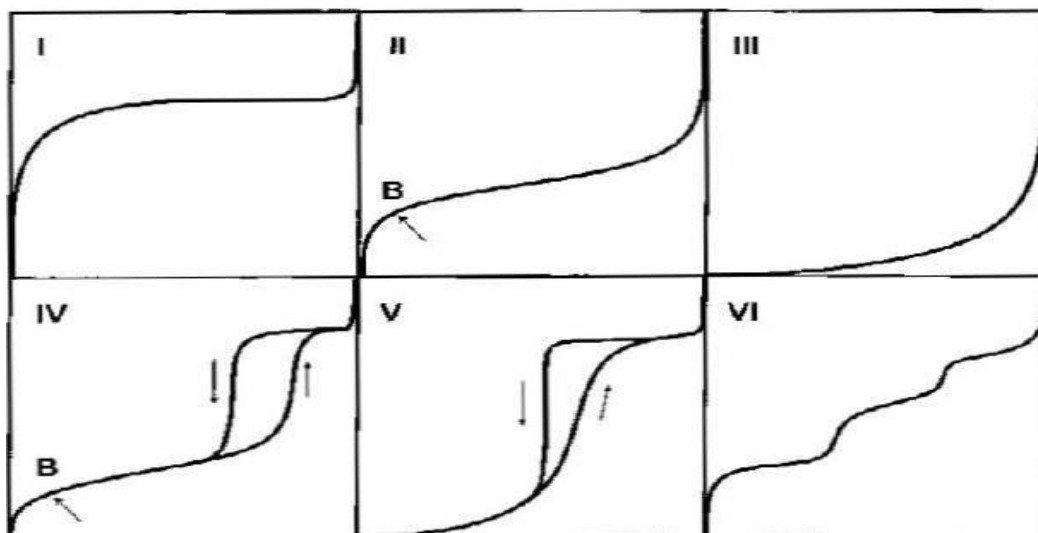


Figure .4 : les six types d'isothermes selon la classification IUPAC.

I.7 -MODÉLISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION :

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbant dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

a. Le modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918, repose sur les hypothèses ci-dessous [24] :

- L'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- Une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- Chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;

- Les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
- L'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation d'isotherme de Langmuir est écrite sous la forme suivante [25] :

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

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

q_{max} : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono- moléculaire (mg/g) ;

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/g) ;

K_L : Constante de Langmuir (L/mg).

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_L [26,27] en fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

R_L : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption

Si :

- $0 < R_L < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$ l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$ adsorption linéaire ;
- $R_L = 0$ adsorption irréversible [28, 29].

La représentation d'isotherme sous sa forme linéaire en portant C_e/q_e en fonction de C_e [27].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} \times C_e + \frac{1}{k_L q_{max}} \quad (4)$$

b. Modèle de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich présentée en 1926, repose sur les hypothèses suivantes [28] :

- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents ;
- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules ;
- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse. Sa formule empirique est :

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Où :

n : Constante caractéristique du couple adsorbat/adsorbant ;

C_e : Concentration à l'équilibre en (mg/L) ;

K_F: Constante de Freundlich.

Des valeurs élevées de K_F et n traduisent une forte adsorption des solutés.

La linéarisation du modèle de Freundlich donne l'équation suivante :

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (6)$$

La représentation graphique de Log (q_e) en fonction de log (C_e) permet d'accéder aux constantes K_F et n [30].

La valeur de 1/n représente l'intensité d'adsorption, qui s'informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de 1/n, on distingue les différents cas suivants [31] :

- Isotherme est linéaire de type C : $\frac{1}{n_f} = 1$;
- Isotherme est convexe de type S : $\frac{1}{n_f} > 1$ et l'adsorption est défavorable ;
- Isotherme concave de type L : $\frac{1}{n_f} < 1$ et l'adsorption est favorable ;
- Isotherme de type H : $\frac{1}{n_f} \ll 1$.

c. Le modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement.

Cette linéarité peut être due à [25] :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme ;
- L'hétérogénéité de la surface.

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (7)$$

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (8)$$

Avec :

R : La constante des gaz parfaits (8,31 J mol⁻¹K⁻¹).

T : La température absolue (K).

K_T : Constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale (L.mg⁻¹).

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption qui est égale à :

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (9)$$

En traçant $q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer B_T [32].

e. Isotherme B.E.T (BRUNAUER, EMMET et TELLER) :

La théorie de Brunauer, Emmet et Teller (BET) est une extension de la loi de Langmuir (adsorption d'une monocouche) ; elle repose sur l'adsorption physique en multicouches [33].

L'isotherme de (BET), proposée en 1938, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.

- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption relie la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [34]

Il est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{\left(\frac{C}{C_0}\right)}{\left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \left[1 + (K - 1) \frac{C}{C_0}\right]} \quad (10)$$

Où :

q_e : La capacité de rétention au temps t ;

q_m : La capacité de rétention monomoléculaire ;

C : La concentration au temps t ;

C_0 : La concentration initiale ;

K : Constante d'adsorption de BET.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (11)$$

L'isotherme B.E.T. a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux [35].

f. Isotherme de Dubinin- Radushkevich (D-R) :

Le modèle d'isotherme de D-R est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution gaussienne d'énergie sur une surface hétérogène. Le modèle d'isotherme de D-R exprimé par l'équation suivante [36] :

$$\ln q_e = \ln q_{D-R} - \beta \varepsilon^2 \quad (12)$$

Où, q_e est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_{D-R} la capacité théorique d'adsorption (mg/g), β est la constante de l'énergie d'adsorption et ε est le potentiel de Polanyi, qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + C_e) \quad (13)$$

La constante d'énergie d'adsorption E est calculée comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (14)$$

Selon la valeur de E , on distingue deux cas [35] :

- Si $8 < E < 16$ (KJ/mol), le processus d'adsorption est chimique.
- Si $E < 8$ KJ/mol, le processus d'adsorption est physique.

I.8 - CINÉTIQUE D'ADSORPTION :

La cinétique d'adsorption permet d'identifier le type de mécanisme d'adsorption dans un système donné. Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement de cinétique d'adsorption [37].

a. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre :

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible [38]. L'équation de pseudo-premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen (1898) qui s'écrit comme suit [39] :

$$\frac{dq_t}{dt} = (q_e - q_t) \quad (15)$$

Où : q_e et q_t Sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant t . K_1 est la constante de vitesse du pseudo- premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (16) entre 0 et t , conduit à l'équation linéaire suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (16)$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t . l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer q_e théorique et la constante de vitesse du pseudo- premier ordre K_1 .

b. Modèle cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [40]. Le modèle du pseudo-second ordre (17) permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

Où : K_2 est constante de vitesse du pseudo- second ordre ($\text{g} \cdot (\text{mg})^{-1} \cdot (\text{min})^{-1}$).

L'intégration de l'équation (17) entre 0 et t conduit à :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (18)$$

Et s'écrit sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (19)$$

La constante de vitesse d'adsorption K_2 ainsi que la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre q_e sont déterminés graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t}$ en fonction du temps [41].

q_t

c. Modèle d'Elovich :

Elle peut être exprimée par [42] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)t} \quad (20)$$

Où:

α : la vitesse initiale d'adsorption (mg/g. min) et β : la constante de désorption (g/mg).

Pour simplifier l'équation d'Elovich il a été supposé que $\alpha \beta t \gg 1$ et que $q_t=0$ à $t=0$, donc on obtient

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (21)$$

On trace $q_t = f(\ln t)$ on peut déterminer les valeurs de α et β .

d. Modèle de diffusion intra-particulaire (ou diffusion interne) :

Le modèle de diffusion d'intra-particule (DIP) est utilisé pour identifier le mécanisme appliqué dans le processus d'adsorption. La diffusion d'intra-particule est décrite par l'équation suivante [43].

$$q_t = K_d \times \sqrt{t + C} \quad (22)$$

Avec :

K_d : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$). C : constante liée à l'épaisseur de la couche limite (mg/g)

La représentation de q_t en fonction de $\sqrt{t + C}$ permet de calculer la constante de vitesse K_d .

I.9 - THERMODYNAMIQUE D'ADSORPTION :

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG^0 peut être liée au coefficient de distribution (K_d) de l'adsorbat à l'intérieure des pores de l'adsorbant par l'équation suivante [44, 45] :

$$\Delta G = \Delta G^0 - RT \ln K_d \quad (23)$$

A l'équilibre on a :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (24)$$

D'où :

$$\ln K_d = -\Delta G^0 / RT \quad (25)$$

Nous savons, d'après les lois de la thermodynamique, des solutions que la variation de

l'enthalpie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (26)$$

On calcule ΔS° par l'équation ci-dessous :

$$\Delta S^{\circ} = -\frac{\Delta G^{\circ} - \Delta H^{\circ}}{T} \quad (27)$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (24) dans l'équation (25), nous obtenons l'équation suivante :

$$\ln K = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta R} \times \frac{1}{T} - \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (28)$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (29)$$

Chapitre II

Étude

bibliographique

II.1- Introduction

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes (garance, gaude, indigo..., animaux (cochenille, murex..) et minéraux [46].

Les colorants synthétiques ont progressivement supplanté les colorants naturels.

Les recherches, menées depuis le milieu du XIX^{ème} siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules [47, 48].

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'une fibre. Cette dernière propriété est à l'origine résulte de l'interaction entre la molécule du colorant et le substrat à teindre. Ainsi, cette interaction se forme entre la partie réactive de la molécule colorante et la molécule à teindre par formation d'une liaison sélective [49-50].

II .2-Définition

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques et sont en général organiques. ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. L'industrie moderne définit un colorant comme un produit contenant le colorant organique pur avec différents additifs et agents de couplage, qui facilitent son utilisation [51].

II.3- Classification standard des colorants

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

II.3.1- Classification Chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

a. Les colorants azoïques

Ils sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [52].

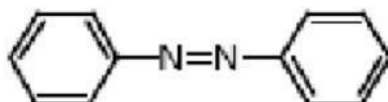


Figure .5 : Exemple de colorant azoïque.

b. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (figure .1) [53].

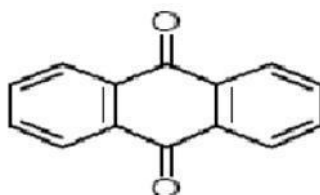


Figure .6 : Exemple de colorant anthraquinonique.

Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels bleus, dont le plus célèbre est la garance, qui après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone), a été fabriquée synthétiquement sous le nom d'alizarine.

c. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [52].

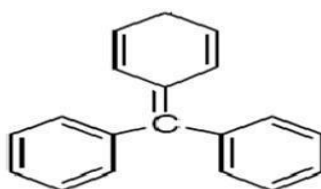


Figure .7 : Exemple de colorant triphénylméthane.

d. Les colorants indigoïdes

Des colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [54].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$ [55].

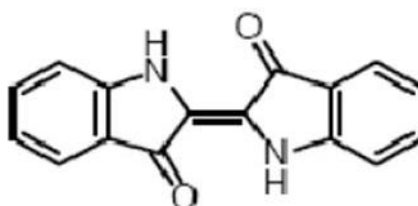


Figure .8 : Exemple de colorant indigoïde.

e. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [56].

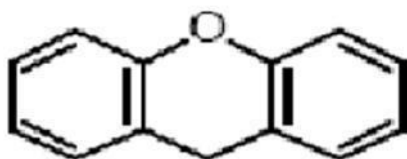


Figure .9 : Exemple de colorant xanthène.

f. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [57].

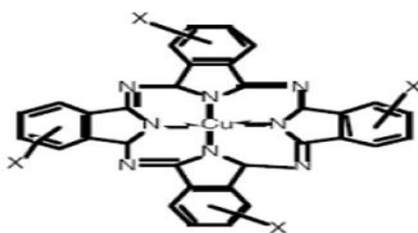


Figure .10 : Exemple de colorant phtalocyanine.

g. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [58].

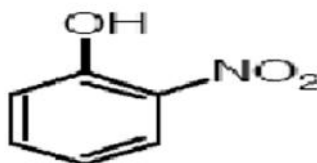


Figure .11 : Exemple de colorant nitré.

II.3.2- Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

a. Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH₂ et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [59].

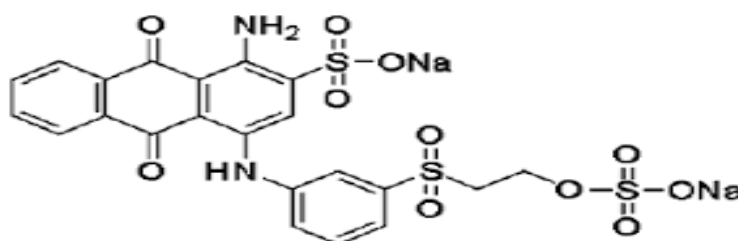


Figure.12 : Les groupes réactifs de colorant réactif.

b. Colorants directs

Les colorants directs sont hydrosolubles et ont une bonne résistance à lumière, se caractérisent par de longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose, lin, laine, coton... [60].

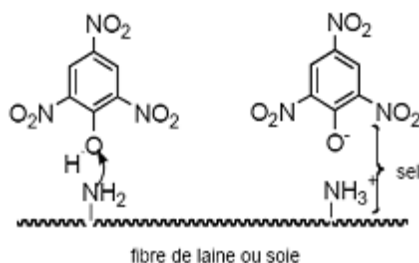


Figure.13: structure direct

c. Colorants dispersés

Ils se caractérisent par l'absence de groupes de solubilisation c.-à-d.; ils sont insoluble dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersé dans le bain de teinture, La lenteur de l'absorption du colorant par la fibre nécessite d'augmenter température et pression puis de s'y fixer [70].

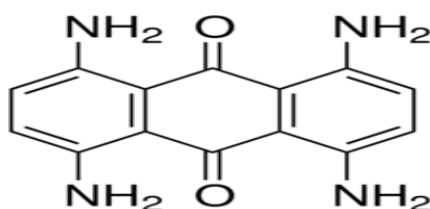


Figure .14 : disperse blue1

d. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [71]. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [55].

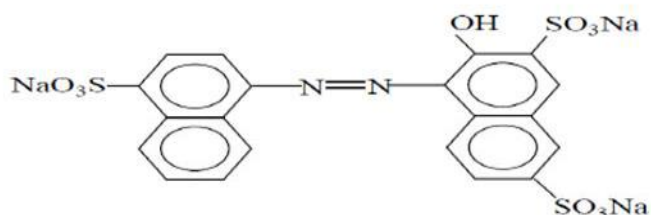


Figure .15 : Colorant rouge acide.

e. Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [72]. Un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène.

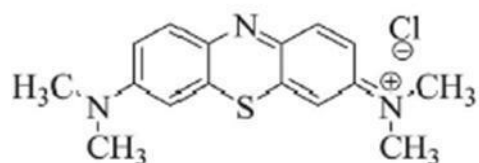


Figure .16 : Bleu de méthylène.

f. Colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leurs codérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean [52].

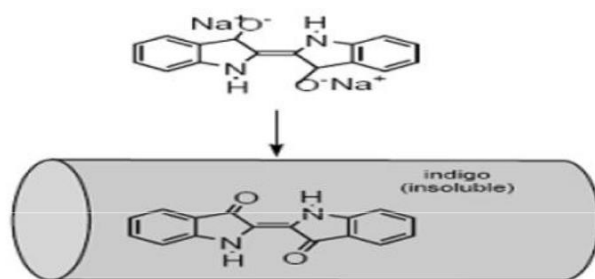


Figure .17 : Colorant de cuiv

g. Colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [55].

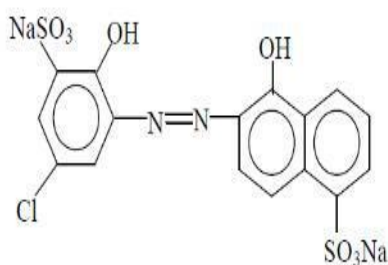


Figure .18 : Exemple de colorant à mordant (Colorant C.I.mordant bleue 9)

II.4-quelque Colorants acides ou anioniques

a. L'éosine

Elle est très soluble dans l'eau (rouge), moyennement soluble dans l'alcool (verdâtre). On lui attribuait des propriétés antiseptiques lentes, tannantes et desséchantes de la peau. Son spectre comportait les streptocoques, les staphylocoques et les champignons. En 1982, Aron-Brunetière et al. [73] lui accordaient un pouvoir antiseptique léger (et encore, seulement si la solution était exposée à la lumière) et un pouvoir antiprurigineux.

Elle est utilisée en solution aqueuse ou alcoolique à 1 ou 2 %. Les solutions alcooliques sont réservées aux lésions sèches, mais le pouvoir desséchant de l'alcool s'ajoute à celui de l'éosine.

Les indications sont alors le psoriasis, les parakératoses, l'érythème fessier du nourrisson, la dyshidrose. Kipnis, en 1978, la propose pour son pouvoir sensibilisant chez les psoriasiques, avant un traitement par ultraviolets ; cela permettrait de réduire la durée du traitement. [74]

b. La fluorescéine

Sa solubilité est comparable à celle de l'éosine. Elle est bactériostatique dès la concentration de 0,1 %, et son spectre est large. Elle est utilisée en solution aqueuse ou alcoolique aux concentrations de 1, 2, 0,1 et 0,2 %. Les indications dermatologiques sont l'antisepsie des muqueuses génitales, les parakératoses, la dyshidrose et l'eczéma non suintant. [75]

c. La mercurescéine

Très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, c'est un antiseptique léger, de moins en moins utilisé pour Delanoë, bactériostatique, surtout sur les bactéries à Gram positif, pour Aron-Brunetière. [76]

On utilisait les solutions aqueuses à 1 ou 2 %. Les indications étaient la désinfection des plaies superficielles et peu étendues et le traitement des ulcères indolores.

Chapitre III
Matériels et Méthodes

Introduction :

Dans ce chapitre nous aborderons les différents matériels et méthodes utilisés au cours de cette étude

III. MATÉRIELS ET MÉTHODES**III.1 Les méthodes d'analyses**

La méthode d'analyse utilisée dans cette étude est le spectrophotomètre UV-visible.

- **spectrophotomètre UV-visible**

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une méthode très commune dans les laboratoires. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

- **Domaine Spectral**

- visible : 800 nm - 400 nm ;
- proche-UV : 400 nm - 200 nm ;
- UV-lointain : 200 nm - 10 nm.

- **Principe**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de proportionnalités énoncées par la loi de B er-Lambert.

La densité optique des solutions est déterminée par un spectrophotomètre préalablement  etalonn e sur la longueur d'onde d'absorption de l'espèce chimique à étudier. Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s).

L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . L'absorbance de la solution est définie comme suit :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (29)$$

$$A = -\log T. \quad \text{avec:} \quad T = \frac{I}{I_0} \quad (30)$$

$$A = \epsilon LC \quad (31)$$

L'absorbance (A) ou densité optique, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

- I_0 : est l'intensité de la lumière incident ;
- I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise) ;
- ϵ : coefficient d'extinction (qui dépend de la longueur d'onde) en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$;
- L : est la distance traversée par la lumière (épaisseur de la cuve) (en cm) ;
- C : est la concentration des espèces absorbantes en mole. L^{-1} .

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre UV est illustré dans la figure.1.

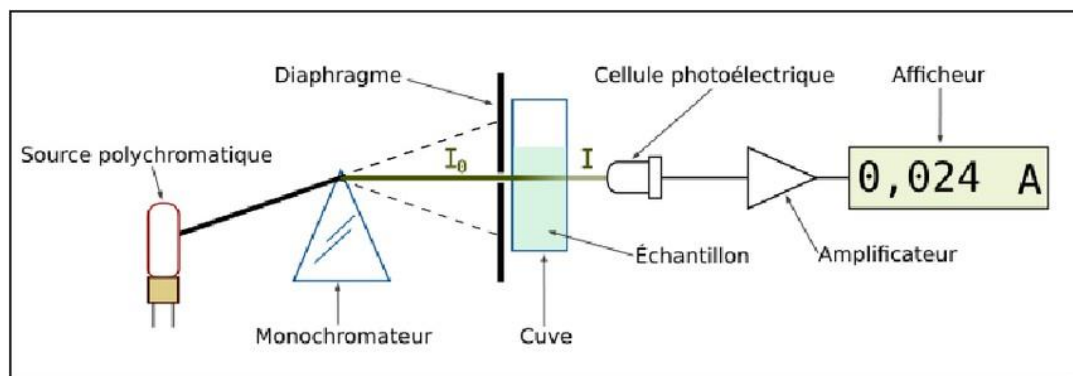


Figure .19: Schéma de principe d'un spectrophotomètre UV-visible.

Le charbon actif comme adsorbant :

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés dans de nombreuses applications domestiques et industrielles [77] notamment dans les domaines de la purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface, comme le rapportent [78].

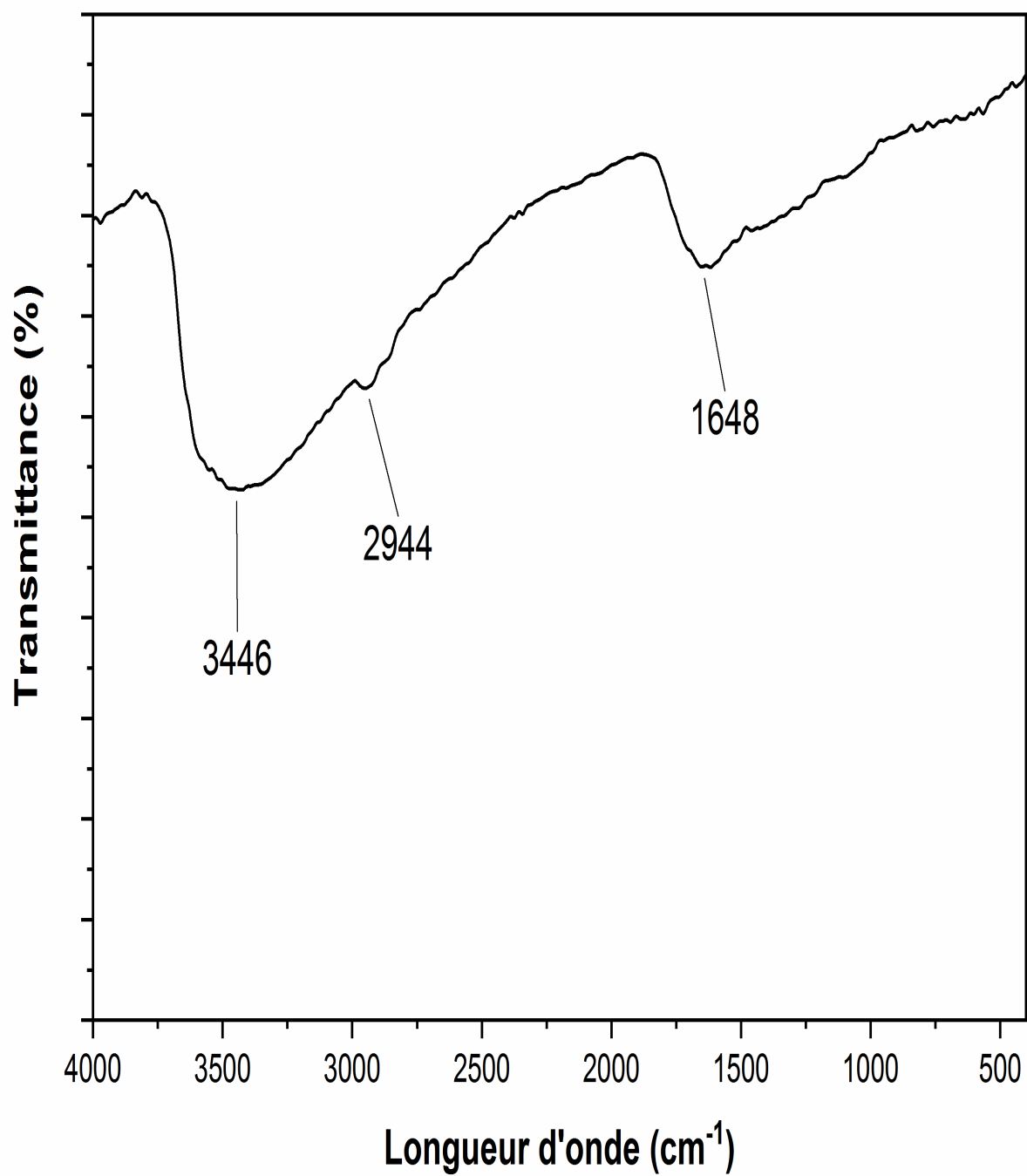


Figure .20: spectres IR de matériau de charbon actif étudié.

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbat.

Les spectres infra-rouge de notre charbon active utilisé est représenté sur la Figures (20) La large bande d'absorption comprise entre 3446–3375 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'hydrogène des groupes hydroxyles O-H (carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée. Elle correspond aussi à la vibration d'élongation de O-H de la cellulose, la pectine et la lignine. Entre 2944 et 2875 cm^{-1} les bandes des vibrations d'élongation qui correspondent aux vibrations d'étirage C–H asymétriques et symétriques des chaînes alkyles latérales. L'apparition des bandes vers 1648 cm^{-1} pour les matériaux activés, qui sont attribuée aux vibrations d'élongation des groupes C=O des cétones, aldéhydes, lactones ou des groupes carboxyliques, les spectres montrent également une bande entre 1650 et 1550 cm^{-1} , due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C de la structure oléfinique, et correspondent aux vibrations d'étirement de l'anneau aromatique C-C. Les bandes comprises entre 1000 et 1350 cm^{-1} sont assignées aux vibrations des liaisons C-O.

La bande à 1620 cm^{-1} est prononcée pour le charbon actif, et est associée au mode d'étirement aromatique renforcé par la présence de groupes polaires. De même, la petite bande à 1380 cm^{-1} est liée à l'étirement C-O des anneaux aromatiques polarisés par des atomes d'oxygène liés à proximité des atomes de carbone. Enfin, une large bande comprise entre 1300 et 900 cm^{-1} est attribuée à l'étirement C=O dans les alcools, qui semble être le plus prononcé pour les carbones CN.

III .2. PRODUITS ET MATÉRIEL :

III .2 .1 Les produits :

- Les différents produits utilisés au cours de cette étude sont:
- Le colorant BR
- Le colorant RC
- Le colorant RD
- Charbon active

Les solutions utilisées :

- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH de C= 0,1 N ;
- Solution d'acide chlorure d'hydrogène HCl C=0,1 N ;
- L'eau distillée.

Les colorant utilisées :

a)-Le colorant Rhodamine B

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude d'élimination du colorant La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoro mètres.

Tableau .2: Propriétés physico-chimiques du Rhodamine b.

Appellation chimique	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Famille	Colorant acide
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire (g/mol)	479,01 ± 0,028 g/mol C 70,21 %,H 6,52 %,Cl 7,4 %,N 5,85 %, O 10,02 %
Masse volumique	0,79 g.cm-3
Point de fusion (°C)	210-211 °C décompositions
λ_{\max} (nm)	665 ou 556
Structure chimique	

Établissement de la Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, le Rhodamine B absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max}=556\text{nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du Rhodamine B à des concentrations connues (2 ;4 ; 6 ; 8 ;10 ;12 mg/L; a Vf 25 mL) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont représentés dans le tableau 3.

Tableau .3: les valeurs d'étalonnages du RD.

C(mg/L)	2	4	6	8	10	12
Abs	0,4222	0,8585	1.3360	1.7814	2.19	2.126

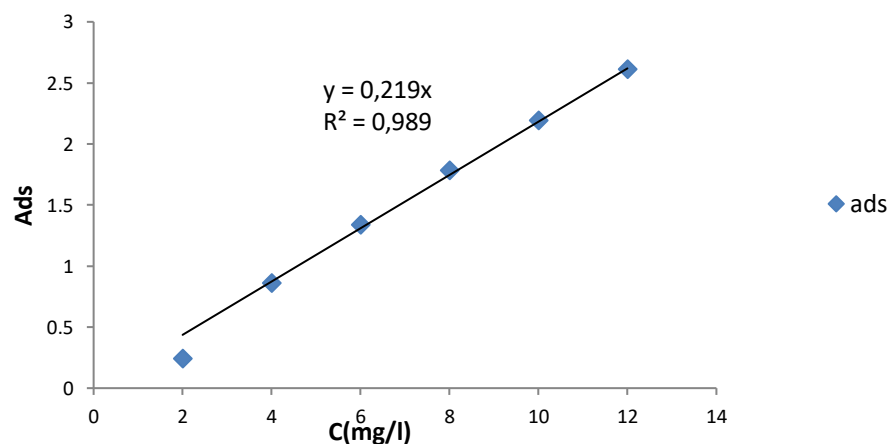


Figure .21: La courbe d'étalonnages du RD.

L'équation de la droite est : $A=0,219C$

C : Concentration (mg/l) ; A : absorbance

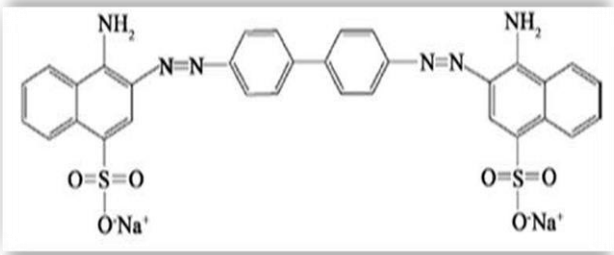
Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,989, ce qui nous permet de l'exploiter en minimisant les erreurs de la lecture et de la manipulation.

b)-le colorant Rouge Congo :

Le rouge Congo est une molécule colorante (diazotique). On utilise de moins en moins le rouge Congo dans l'industrie du textile car c'est un colorant toxique. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur de l'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3

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

Tableau .4: Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo.

Appellation chimique	3'-1,1'-biphényl-4,4'-divl-bis(azo)bis(4-aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
Famille	Colorant acide
Formule brute	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Pression	760 mmHg.
Index de Couleur : C.I	22120
Point de fusion (°C)	>360 °C.
Solubilité	25 g/l dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool.
λ _{max} (nm)	496 ou 500
Structure chimique	

Établissement de la Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse Rouge Congo absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{\max} = 496\text{nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du Rouge Congo à des concentrations connues (2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 mg/L à Vf 25 mL) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont représentés dans le tableau 5.

Tableau.5: les valeurs d'étalonnages du Rouge Congo.

C(mg/L)	4	6	8	10	12
Abs	0.1908	0.2792	0.3727	0.4615	0.4783

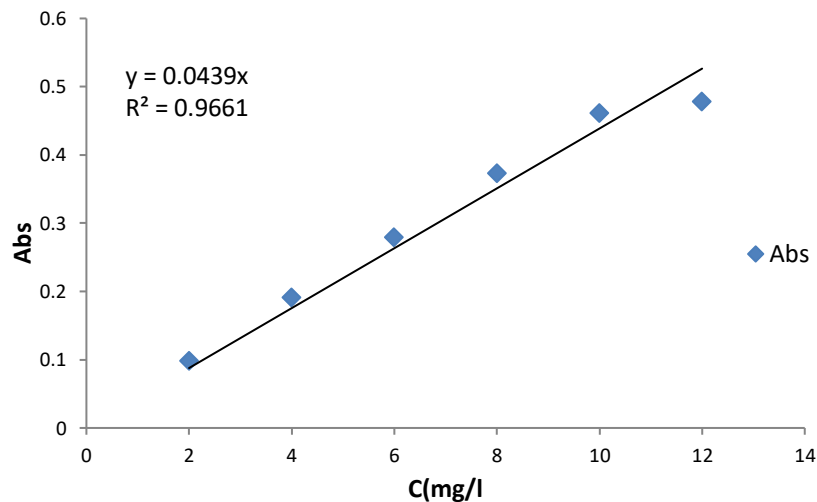


Figure.22: La courbe d'étalonnages du RD.

L'équation de la droite est : $A=0,043 C$

C : Concentration (mg/l) ; A : absorbance

Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,966, ce qui nous permet de l'exploiter en minimisant les erreurs de la lecture et de la manipulation.

C)- le colorant Bleu Remazol (BR) :

Le colorant Bleu Remazol (BR) est un colorant réactif soluble dans l'eau, CA.S 2580/78. Ce colorant se présente sous forme de poudre bleue de masse moléculaire égale à 624.52gr/mole. Un balayage de longueur d'onde maximale de ce colorant dans le domaine du visible, a révélé une longueur d'onde maximale de 595 nm.

Tableau .6: Propriétés physico-chimiques du Bleu Remazol (BR) :

Famille	Colorant acide
Formule brute	$C_{22}H_{14}NO_{11}S_3Na_2$
Masse molaire (g/mole)	624.52
Solubilité	Très soluble dans un l'eau
λ_{max} (nm)	578
Structure chimique	

Établissement de la Courbe d'étalonnage :

En solution aqueuse, le Bleu Remazol absorbe dans le domaine visible ($\lambda_{max}=578\text{nm}$). La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du BR à des concentrations connues (2 ; 4; 6 ; 8; 10 ; 12 mg/L; a Vf 25 ml) est réalisée pour vérifier la loi de Beer – Lambert. Les résultats sont représentés dans le tableau.7.

Tableau .7: les valeurs d'étalonnages du BR.

C(mg/L)	2	4	6	8	10	12
Abs	0.0331	0.0650	0.0961	0.1340	0.1646	0.1920

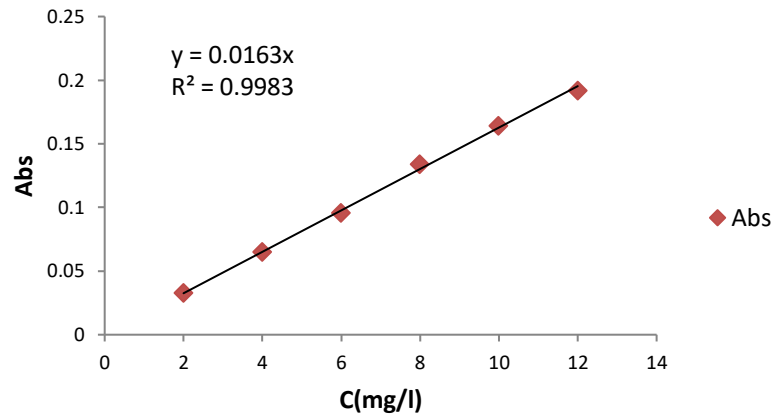


Figure .23: La courbe d'étalonnages du BR.

L'équation de la droite est : $A=0,016 C$

C : Concentration (mg/l) ; A : absorbance

Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,998, ce qui nous permet de l'exploiter en minimisant les erreurs de la lecture et de la manipulation.

III .2.2. Les matériels

- **pH-mètre**

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (HANNA 301) muni d'une électrode de verre combinée. Le pH mètre a été calibré pour deux solutions, une à pH égale à 2 et l'autre à pH égale à 12 et à température ambiante.

- **La centrifugeuse**

La centrifugation est effectuée à 4000tr/min pendant 20 min à chaque utilisation à l'aide d'une centrifugeuse de type modèle Hettich afin d'assurer la séparation de la solution hétérogène les colorantes (RD, RC, BR) par charbon active et cela avant de faire les analyses spectroscopique.

- **Balance :**

Toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque *Scaltecde* précision $\pm 0,0001$ g.

III.3. MODES OPÉRATOIRES

III .3.1 Préparation des solutions de colorant

Pour préparer une solution de Rhodamine B, Blue Remazol et Rouge Congo(100 mg) et la dilue avec de l'eau distillé jusqu'à la marque 1 Litre dans une fiole jaugée dans 1 Litre, en suite on prend 100 ml de cette solution et on la dilue jusqu'à 1 L ; c'est la solution mère avec un pH=2 du (RD , BR) et pH=4 du (RC) les manipulations sont réalisées à la température 25°C. Les solutions filles, S1 ; S2 ; S3 ; S4 ; S5 ; S6 ; S7 ; S8 ; S9 et S10 ont été préparées par dilution à partir de la solution mère.

III .3.2 Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour la quelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50 mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pHi})$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pHf}-\text{pHi})$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique [79].

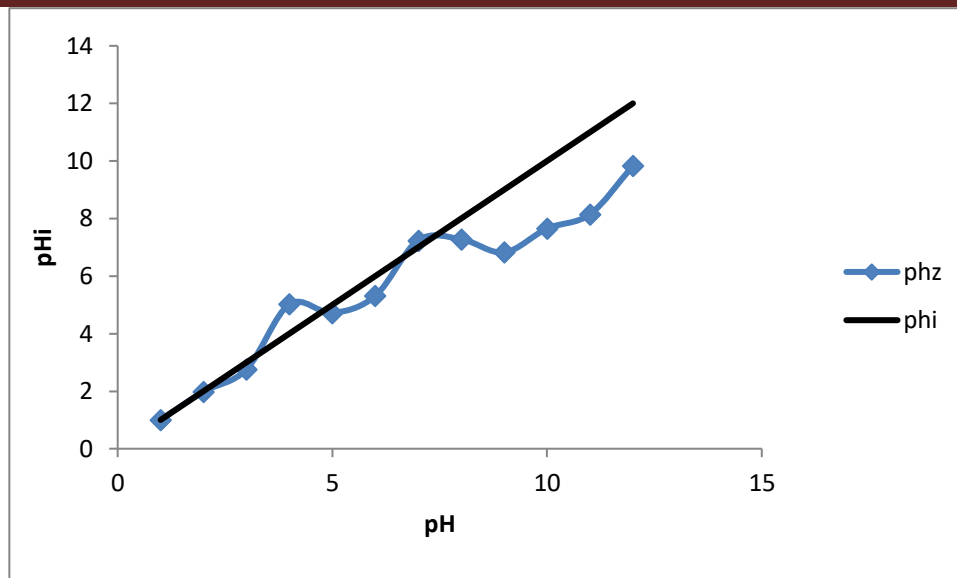


Figure.24 : pH_{PZC} de charbon active par NaCl.

III.4. LES EXPÉRIENCES D'ADSORPTION

III .4.1. Effet de masse

Afin d'étudier l'effet de masse de l'adsorption du colorant (RD), (RC) et(BR) par le charbon active. Nous avons préparés huit échantillons de 50 ml de solution colorante de (RD) , (RC) et(BR) avec une concentration de $C_i = 50$ mg/L, dans lesquelles nous avons introduit des différente masse de charbon active (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 et 4 g). L'adsorption a été menée à l'ombre et sous agitation magnétique pendant 1.30heure. Après ce temps nous appliquons une centrifugation et le surnageant est analysé par un spectrophotomètre UV-vis Cary 60 à 556 nm ; 496nm et 578nm en respectivement.

III.4.2. Effet de pH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH 1 ; 2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 ; 11 et 12. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 2g de charbon active à 50 mL de la solution du (RD) ; (RC) et (BR) de $C=50$ mg/L. Le pH des solutions colorées est ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

III.4.3. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption de colorant (RD) ; (RC) et(BR) par le matériau charbon active a été menée dans plusieurs Erlenmeyer de 50 ml contenant une solution de 50mg/L en (RD) ; (RC) et(BR) à pH égale à 2 ; 4 et 2 en respectivement. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre, à des intervalles de temps de 5min jusqu' à 120min ; après ces temps les échantillons sont analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis à 556 nm ; 496nm et 578nm en respectivement.

III.3.4. L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établis à pH égale à 2 ; 4 ; 2. La concentration en colorant (RD) ; (RC) et (BR) varie entre 10 et 1000 mg/L. Après un temps d'équilibre de 90 minutes à l'ombre, nous appliquons une centrifugation et les concentrations à l'équilibre dans les surnageant sont analysées à 556 nm ; 496nm et 578nm en respectivement .à l'aide d'un spectrophotomètre. Une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

Chapitre IV
Résultats et discussions

Introduction :

Dans ce chapitre nous exposons les différents résultats obtenus de l'étude d'effet des paramètres suivant : le temps de contact, le pH, la masse d'adsorption et la concentration sur l'adsorption du colorant par le charbon actif.

IV.1. EFFET DE LA MASSE D'ADSORBANT :

L'effet de la masse des Charbons actifs sur l'adsorption du BR., RD et du RC est représenté sur la figure.1, on fait varier la masse de charbon actif (CA) de 1g à 8g, la concentration des deux colorants est 50mg/l à un pH=2 pour le (BR, RD) et à un pH=4 pour le RC, à température 25 °C, le temps de contact est 90 min.

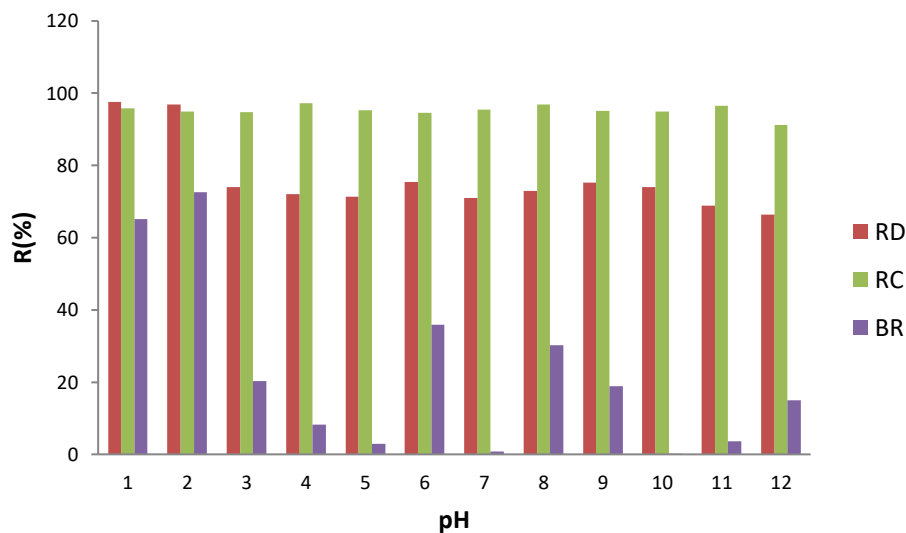


Figure .25 : Effet de la masse sur l'adsorption du BR, RD, RC (C=50 mg/L).

La (figure.25), illustre le rendement d'adsorption du (RD), (RC) et (BR) par le matériau charbon actif en fonction de la masse d'adsorbant. D'après la figure.1 on constate que celui-ci est directement proportionnel à la masse du matériau jusqu'à une certaine masse de 2g pour (BR et RD). Et on constate que celui-ci est directement proportionnel à la masse du matériau jusqu'à une certaine masse de 1 g pour (RC). Cela est justifié par une grande surface disponible du charbon actif. Au-dessus de cette quantité, le rendement devient indépendant de la masse du catalyseur ce qui est expliqué par l'effet d'écrantage du catalyseur. Ces mêmes constatations ont été rapportées par 2001 [80].

IV.2 Effet du pH :

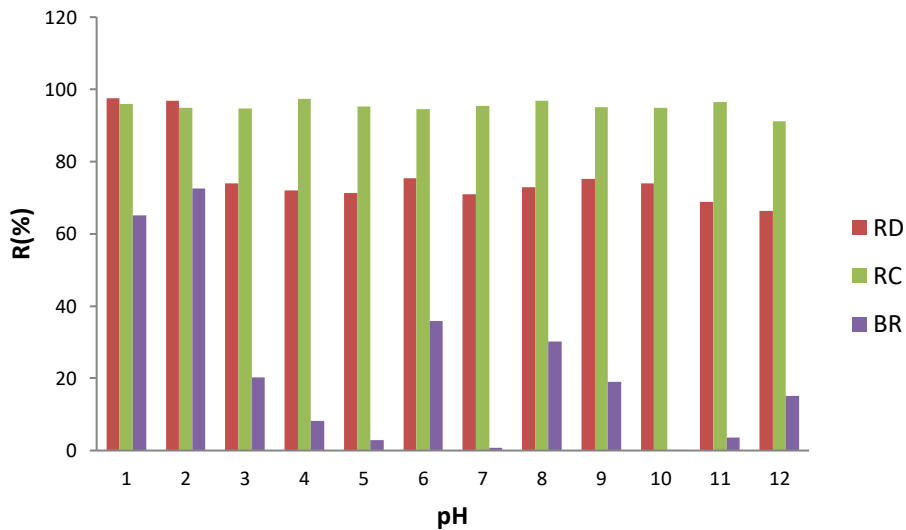


Figure.26: effet du pH sur l'adsorption du (BR, RD, RC).

Le pH est un paramètre très important qui influence le procédé d'adsorption. L'effet du pH sur la biosorption peut, en partie, être expliqué sur la base du point de charge zéro (PCZ). Comme il a été déjà expliqué, pour des valeurs de pH supérieures au pH_{pcz}, la surface des adsorbants est chargée négativement ; elle est positive pour des valeurs de pH inférieures au pH_{pcz} [80]. Ceci pourrait expliquer l'évolution de la quantité adsorbée du colorant (Figure.26), pour les différents cas. Ainsi, à pH inférieur ou égale à 3.3 pour le charbon actif, les forces d'attractions électrostatiques sont sensiblement élevées entre les charges positives de la surface du sorbant et le groupement anionique du colorant. Pour un pH inférieur et plus loin de pH_{pcz} 3.3, les forces deviennent plus importantes et le procédé d'adsorption prend un maximum de rendement de 97.61 % pour l'élimination de Rhodamine B et 78.62 % pour l'élimination de BR et 99.24 % pour l'élimination de RC. À mesure que le pH du système augmente (supérieur à pH_{pcz}), le nombre de sites chargés négativement augmente contrairement à celui des sites chargés positivement qui diminuent les forces d'attractions. La charge négative des sites des adsorbants ne favorise pas la sorption du colorant anionique à cause des forces de répulsion électrostatiques entre les groupements fonctionnels du colorant et les sites de l'adsorbant.

Le pH optimal utilisé pour (BR, RD) est égale à 2.

Le pH optimal utilisé pour RC est égale à 4.

IV .2. ETUDE D'ADSORPTION DES BR, RD, RC

IV .2.1 Etude cinétique d'adsorption :

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant RD, BR et RC par le matériau sont présentés dans la (figure .27). Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

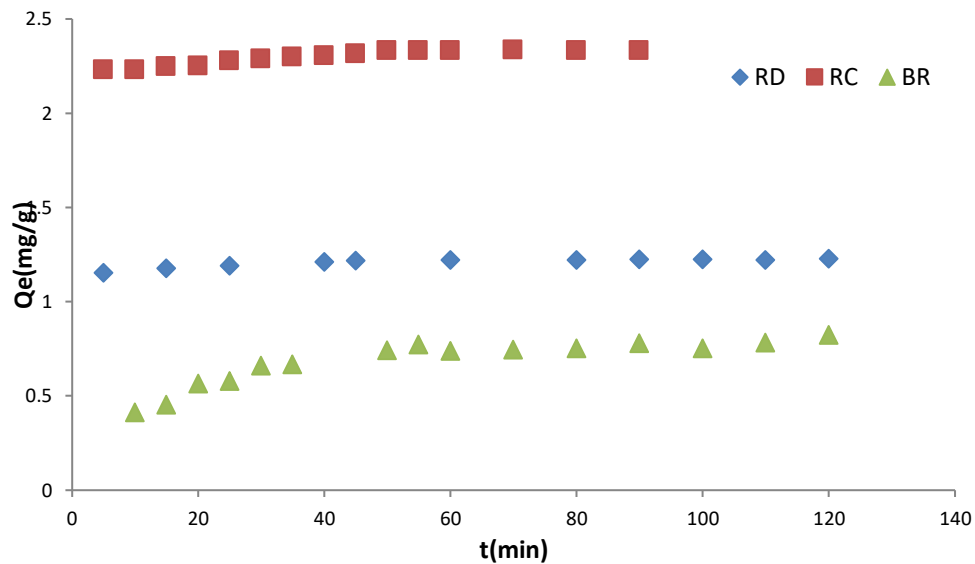


Figure .27: Effet du temps de contact sur l'adsorption du (RD, RC et BR).

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat colorants (RD, RC et BR), depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre dynamique. Le graphe représentant la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps (Figure. 27) permet d'estimer le temps d'équilibre. Il est à constater que la réduction de la quantité du colorant en solution, par adsorption sur les différents supports, augmente avec l'augmentation du temps de contact. La quantité adsorbée augmente de 1.17 à 1.24 mg/g pour RD, de 2.2 à 2.4 mg/g pour RC, de 0.4 à 0.8 mg/g pour BR lorsque le temps de contact passe de 5 à 120 min.

IV .3 Modèle Cinétiques

IV .3.1 Modèle cinétique de pseudo-premier ordre :

La validité de ce modèle (équation précédemment donnée Eq.16) est testée en traçant $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps (t). Si la corrélation des droites obtenues est bonne alors les pentes (négatives) nous donnent les valeurs de k_1 pour les différents colorants RD, RC et BR. les différentes ordonnées à l'origine (égales à $\ln q_e$) permettent de déduire (Figure. 28) Les résultats de la modélisation sont reportés sur le Tableau 8.

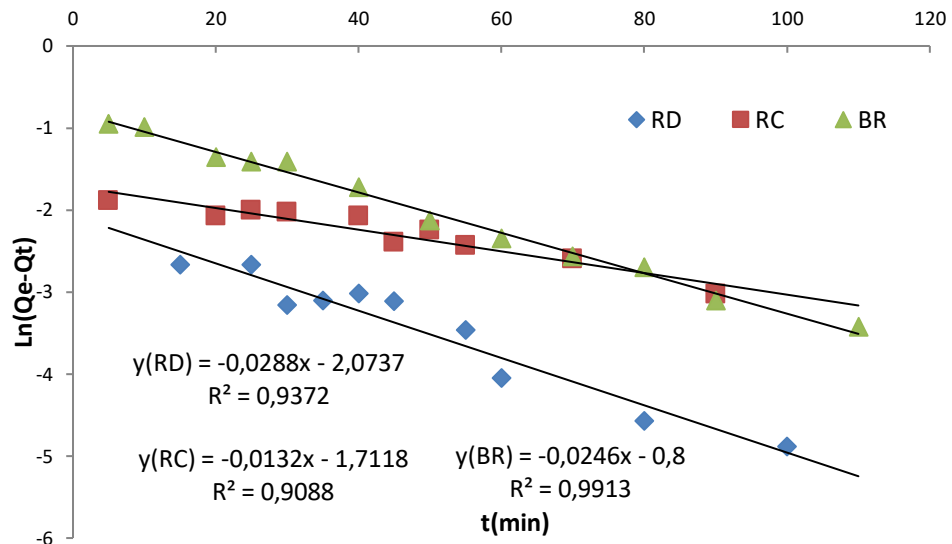


Figure .28: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre du (RD, RC et BR).

IV .3.2 Modèle cinétique de pseudo-second ordre :

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase.

Ainsi, à partir de l'équation représentant cette cinétique sous sa forme linéaire donnée précédemment par l'équation (19), la constante de vitesse k_2 de biosorption du colorant peut être déduite graphiquement en traçant (t/q_e) en fonction de t .

La même équation permet de déterminer graphiquement q_e étant donné que l'ordonnée à l'origine est égale à $\frac{1}{K_2} q_e$. Les représentations graphiques des données expérimentales pour les différents supports sont illustrées sur le (Figure .29). Les résultats des calculs sont dressés dans le Tableau 8.

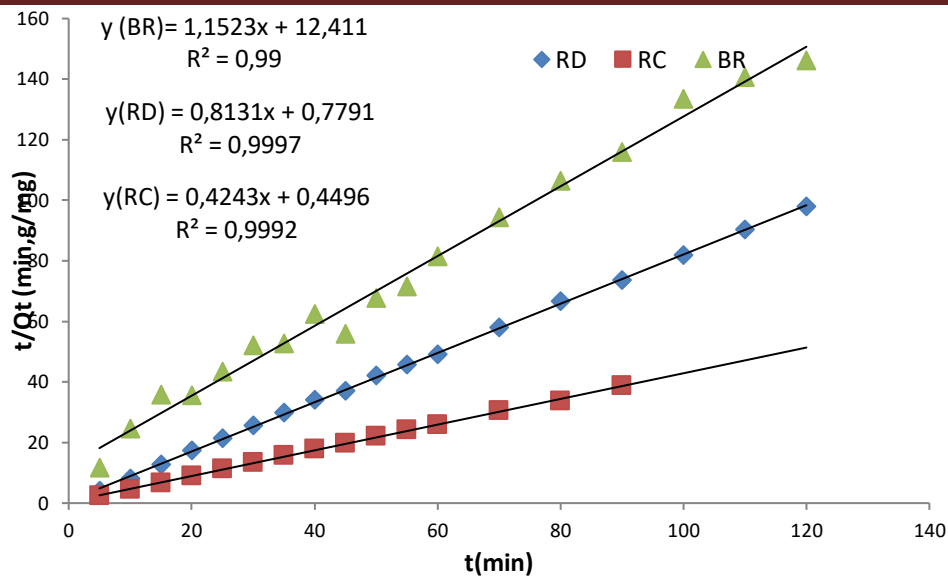


Figure .29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre du (RD, RC et BR)

IV .3.3Modèle de diffusion intra particulaire :

Afin de prédire l'étape limitante dans une opération de fixation de molécules d'un soluté sur un support solide. Le modèle de diffusion intra particulaire est souvent appliqué. L'équation de ce modèle présentée dans le chapitre I (Eq.21), décrivant les données expérimentales d'élimination des colorants RD, RC et BR

(Figure .30) permet, en traçant q_e en fonction de $t^{1/2}$, d'évaluer la constante de vitesse de diffusion intra particulaire, soit K_{id} . Les différents résultats pour les différents supports sont regroupés dans le Tableau 8.

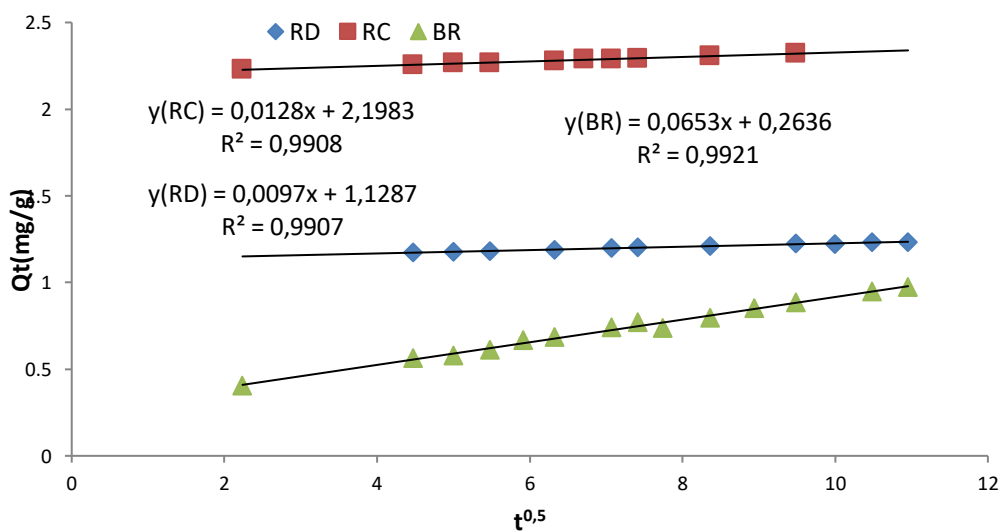


Figure. 30: Modèle de diffusion intra particulaire du (RD, RC et BR).

Tableau .8: Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles.

Qe(exp)	97.94	146.07	38.59
Modèles	Colorants		
	RD	BR	RC
Pseudo-premier ordre			
K₁	0.0288	0.0246	0.0132
Qe	7.954	5.538	2.225
R²	0.937	0.991	0.908
Pseudo-seconde ordre			
K²	0.0928	1.055	0.944
Qe	0.867	1.230	2.358
R²	0.999	0.999	0.999
Diffusion intraparticulaire			
K_{id}	0.0097	0.065	0.0128
C	1.128	0.263	2.198
R²	0.99	0.99	0.99

Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d'adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation **R²** du pseudo- second ordre est largement supérieure à **0,99**, alors qu'il est de **0,94** dans le cas du pseudo- premier ordre.

IV .4. ÉTUDE DE L'ÉQUILIBRE D'ADSORPTION :

Dans le but de déterminer le type et la nature de l'isotherme d'adsorption du colorant RD, RC et BR sur le charbon active, les résultats sont présentés sur le (Figure.31). Il est claire que les différentes isothermes obtenues sont de type S pour (RD, BR) et de type H pour RC qui correspond aux isothermes dites de« Langmuir » selon la classification de Giles et al.

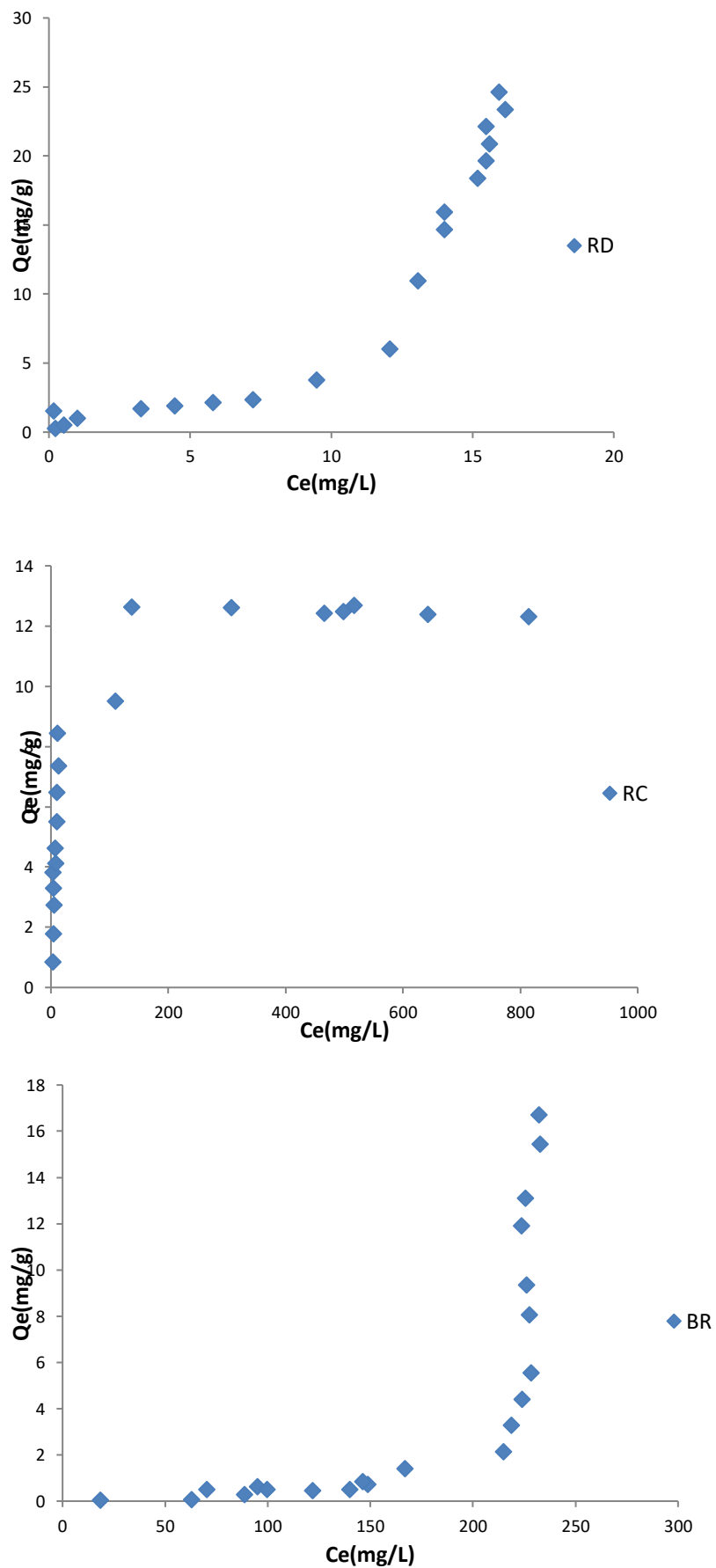


Figure .31 Isothermes d'adsorption du (RD, RC et BR) par le charbon actif étudié

Le plateau observé aux concentrations plus élevées indique la saturation des sites d'adsorption à la surface des différents supports. Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres auteurs qui étudient l'adsorption d'autres molécules organiques sur d'autres adsorbants [81]

IV.4.1 Modélisation des Isothermes

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire l'adsorption. Cependant, nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich. Cette étude a pour objectif de trouver les modèles qui peuvent décrire avec précision les résultats expérimentaux de l'adsorption des colorants RD, RC et BR par charbon active, et de bien préciser les grandeurs que nous pouvons déterminer.

D'après le Tableau 9, il en ressort que les résultats expérimentaux peuvent être corrélés avec l'équation de Langmuir du fait que les coefficients de déterminations sont proches de l'unité.

Les résultats du Tableau 9 montrent que q_m diminue de 58.823 à 0.0354 mg/g lorsqu'on passe de la gamme des supports de colorant RD, BR et RC. Les valeurs de K_L varient suffisamment lorsque la gamme des supports change. Le type des colorants utilisés entraînent une influence sur l'affinité du biosorbant. Les résultats obtenus pour la constante de Langmuir K_L indiquent une affinité élevée et une forte énergie d'adsorption du colorant RD sur les supports. L'affinité la plus élevée, de 25.283 L/mg, est obtenue par la formule de Langmuir. Les constantes de Langmuir K_L plus importantes ont été rapportées par plusieurs auteurs: 0,0028, 0,027 et 0,007 L/mg lors de l'élimination de bleu de méthylène, colorant réactif rouge 2 (reactive red 2) et le colorant méthyle orange respectivement. Vijayakumar et al.(2012) [81], ont trouvé le même ordre de grandeur de la constante de Langmuir K_L lorsqu'ils ont soumis la Rhodamine-B à l'adsorption par les perlites.

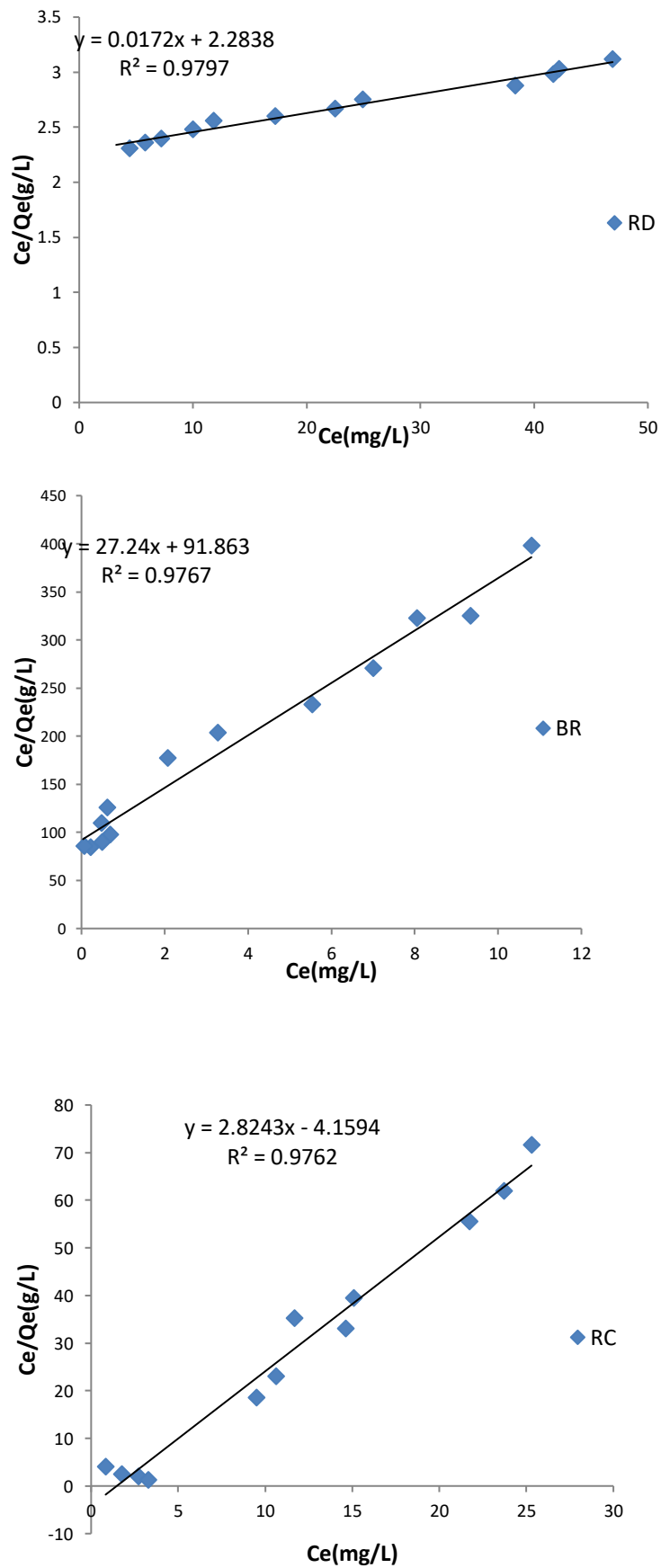


Figure .32: modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme du RD, RC et BR sur charbon active.

Selon les résultats du Tableau 9, pour les différents supports les valeurs de n de Freundlich sont supérieures à l'unité qui indique une adsorption favorable. Les valeurs du paramètre K_F sont très élevées (2.377) surtout pour RD qui indiquent une quantité d'adsorption élevée.

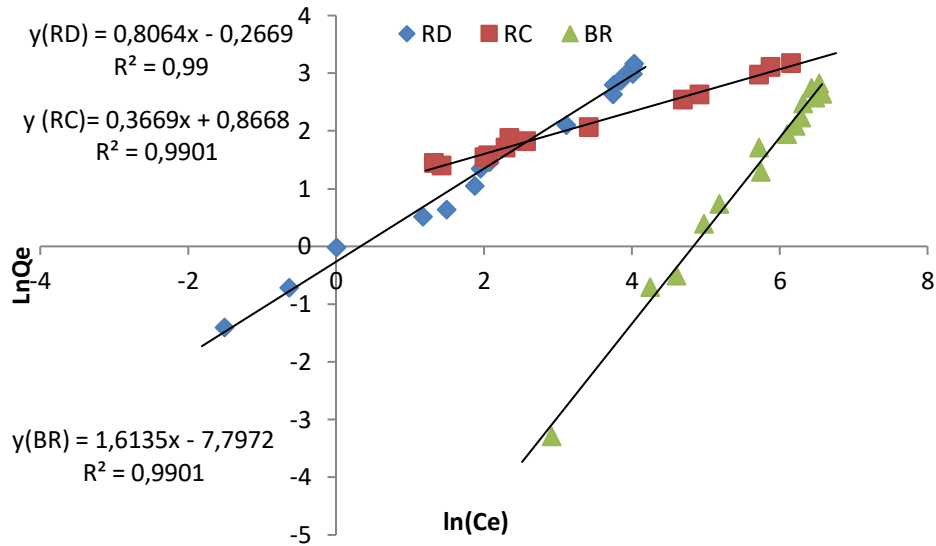


Figure .33: modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme du RD, RC et BR sur charbon active.

Tableau .9: Les valeurs des paramètres d'équilibres des deux modèles.

Modèles	Colorants		
	RD	BR	RC
qe expérimentale	24.5	13.7	17.8
Modèle de Langmuir			
K_L	25.283	0.004	0.08
Q_m	58.823	0.036	0.354
R_2	0.97	0.97	0.97
Modèle de Freundlich			
K_f	0.766	2.377	0.004
N	1.240	2.732	0.619
R_2	0.99	0.99	0.99

La valeur de $1/n$ représente l'intensité d'adsorption, qui s'informe sur le mécanisme d'adsorption du soluté sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$, on distingue les différents cas suivants [82] :

- Isotherme est linéaire de type **C** : $\frac{1}{nf} = 1$.
- Isotherme est convexe de type **S** : $\frac{1}{nf} > 1$ et l'adsorption est défavorable.
- Isotherme concave de type **L** : $\frac{1}{nf} < 1$ l'adsorption est favorable.
- Isotherme de type **H** : $\frac{1}{nf} \ll 1$.

Les valeurs des capacités d'adsorption trouvées pour les huit supports étudiés sont très importantes comparées à la capacité de l'élimination des colorants : Acide Orange 7 ($q_m=29$ mg/g) [83], Rhodamine basique ($q_m=20.41$ mg/g) [83] et du rouge basique ($q_m=13.2$ mg/g) [84]

IV.4.2 Étude thermodynamique :

Pour calculer les paramètres thermodynamiques : l'énergie libre ΔG° , l'enthalpie ΔH° et l'entropie ΔS° on utilise les équations suivantes [85] :

$$\ln K_{ad} = \frac{-\Delta H_{ad}}{RT + \ln K_0} \quad (31)$$

$$q_e = (q)_0 \exp \left[\frac{-\Delta H_{ads}}{RT} \right] \quad (32)$$

$K_c = C_s / (C_i - C_e)$, R la constante des gaz parfaits (valeur usuelle $R = 8,314$ J.mol⁻¹.K⁻¹) et T est la température absolue.

La variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} et l'entropie d'adsorption ΔS_{ads} qui en résultent peuvent se calculer selon les équations suivantes :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{ads} ; \Delta S_{ads} = (\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads}) / T.$$

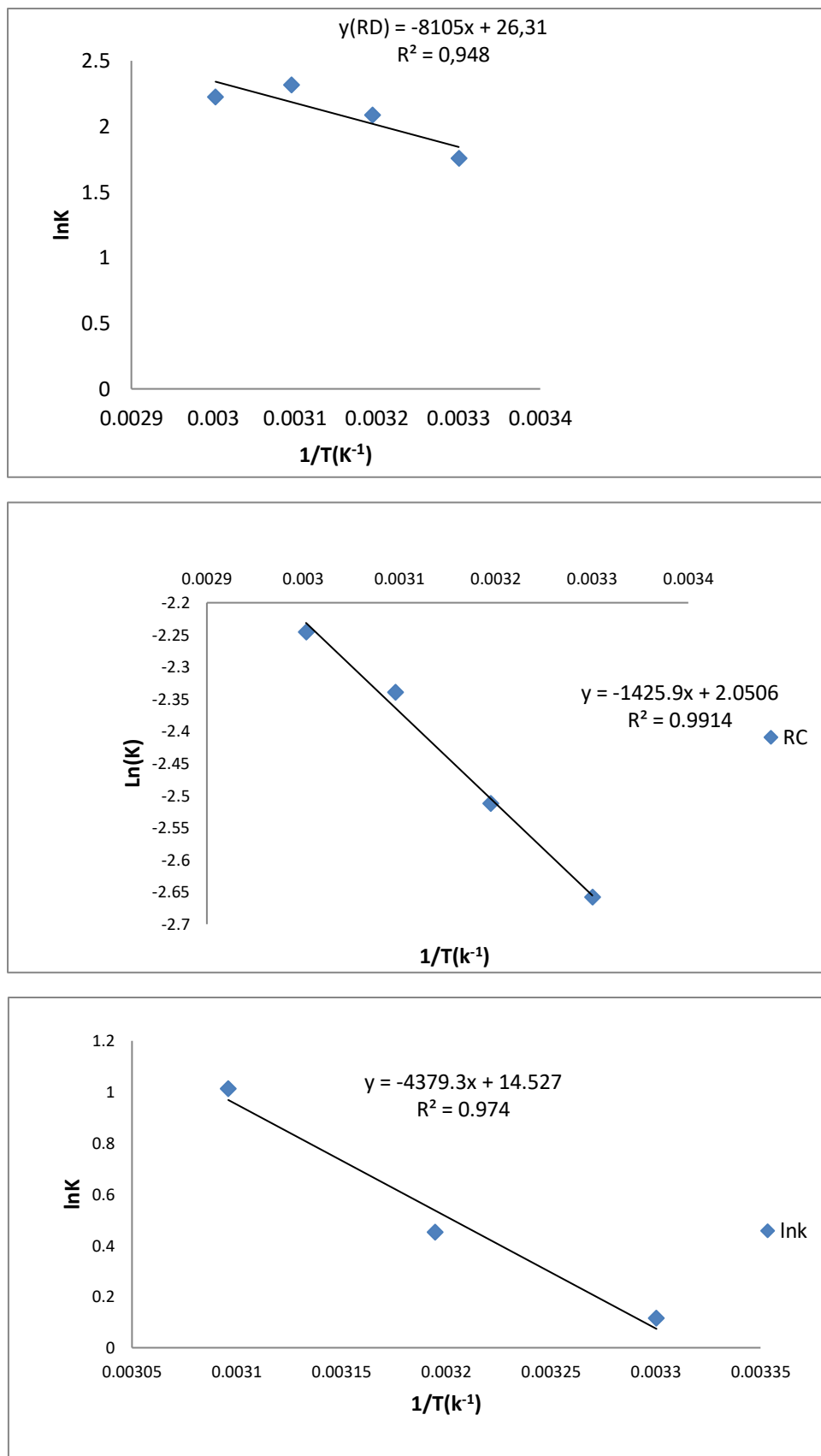


Figure .34 Variation de la constante d'adsorption K_{ad} en fonction de $(1/T)$

D'après les résultats obtenus (tableau10), la valeur de l'énergie libre est négative $\Delta G < 0$ dans tous les cas de température et avec les trois colorant. Ceci indique que l'adsorption du RD, BR et RC sur les différents supports est spontanée et réversible. Quel que soit la température, le processus d'adsorption du colorants RD, BR et RC sur les différents matériaux est une chimisorption et l'adsorption se fait en monocouche puisque les valeurs de ΔH° sont supérieures à 0. L'enthalpie libre est positive, ce qui implique que le processus d'adsorption est endothermique.

Les paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le Tableau suivant :

Tableau 10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

colorante	T (°K)	ΔH_a	ΔG	Δs
<i>RD</i>	303	67384.97	-1106.343	218.7413
	313		-1081.0694	
	323		-3.268.482	
	333		-5455.8962	
<i>BR</i>	303	29365.048	-170.935	120.7192
	313		-1378.1286	
	323		-2585.321	
	333		-379.151	
<i>RC</i>	303	11847.45	-1771.547	17.0437
	313		-2799.157	
	323		-3826.767	
	333		-4854.378	

Conclusion général

Conclusion général

Ce travail a pour objectif l'étude en particulier de l'influence de certains paramètres tels que la concentration initiale du soluté, la masse du l'adsorbant, le pH de la solution et la vitesse d'agitation sur la rétention de Rhodamine (RD), bleu Remazol (BR) et Rouge Congo(RC).

A travers tous les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le charbon active utilisée dans cette étude a été trouvée être un adsorbant efficace et à faible coût pour l'adsorption des colorants RD, BR et RC à partir des solutions aqueuses.
- Le taux d'élimination du RD, BR et RC augmenté avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant dans la solution aqueuse.
- L'augmentation de la concentration des colorants RD, BR et RC de 10 à 1000 mg/L a augmenté la quantité de l'adsorption de 1,66 à 23,58mg/g ; de 0,03 à 16,69 et de 0,83 à 49,18 pour les colorants : RD, BR et RC, respectivement.
- L'augmentation de la masse du charbon active de 0.05 à 4 g entraine une augmentation de la quantité de l'adsorption du RD, BR et RC) de 0 à 49 mg/g respectivement. Mais Le pourcentage d'élimination augmenté de 0 à 99,68%.
- La quantité d'adsorption pour (RD) est maximale (1.22 mg/g) à pH égale à 2.
- La capacité d'adsorption pour (BR) est maximale (0.91 mg/g) à pH égale à 2.
- La capacité d'adsorption pour (RC) est maximale (2.43 mg/g) à pH égale à 4.
- Les isothermes d'adsorption des colorants(RC) ,(BR) et (RD) sur bentonite sont décrit de manière conforme par le modèle de Langmuir.
- La modélisation de la cinétique d'adsorption pour les colorants a révélée sa conformité au modèle pseudo-second ordre.
- Etude thermodynamique l'énergie libre est négative $\Delta G < 0$ le processus d'adsorption chimisorption et l'adsorption se fait en monocouche

Après cette étude, nous pouvons juger que la bentonite est un bon adsorbant couts et qui possède une grande capacité pour éliminer RD, BR et RC à partir des Charbon active.

RÉFÉRENC

BIBLIOGRAPHIQUES

Référence Bibliographiques

Référence Bibliographiques

[1]N. ABIDI «Interaction argiles naturelles-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'absorption des colorants», Thèse doctorat, Université de Strasbourg, (2015).

[2]B. Akila .«Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif». thèse du doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine.(2010/2011). p (10.15.36).

[3]N.NAIT MERZOUG.« APPLICATION DES TIGES DE DATTES DANS L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES». MÉMOIRE de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras, Alger. (2013-2014).P(12-14).

[4]S. HEMSAS « CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOLORATION DES EAUX SUR GRIGNONS D'OLIVES VALORISES. ETUDE DYNAMIQUE » MEMOIRE DEMAGISTER(2007-2008).

[5]N. Barka. « L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ». thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir. Maroc. (2008).

[6]P. Wuithier. «Raffinage et génie chimique». Edition Technip. Paris. (1972).

[7]R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31. (1980) p. (385-427).

[8]M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Teled, A.C. Moreno-Castilla. «Langmuir». 14 (1898) p. (1880-1886).

[9]N. Senesi, Y. Chen, z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron.« Interactions of toxic organic chemicals with humic substances, in: Toxic Organic Chemicals in Porous Media».Editors, springer-Verlag.Berlin. (1989) p. (37-90).

[10] M. Djebbar. « Argile de Maghnia : Purification et adsorption des polluants ». Thèse Doctorat, Université d'Oran,Algérie. (2014).

[11]J.Bechac, B. Mercier ; P.Nuer. « Traitement des eaux usées ». Ed: Eyrolles, (1984).

[12] S. Laurette .« Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O, N- glycosylation : Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides ». Thèse Doctorat , Université de Limoge, France . (2004).

[13] R. N.Young, R.G.Cloutier, P. Wity, C. Geot. Journal, 25. (1993) p. (33-45).

[14] W.J.Weber, B. M.Vanvielt, A.Arbor. « Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids-I, Water resources and Environmental engineering». 17. (10) (1983) p. (1433-1441).

Référence Bibliographiques

- [15] C.D.S.Tomlin. « The pesticide manual, a world compendium; British Crop Protection Council». Farnham, Surrey, 11eme Edition. (1997) p. (68-125).
- [16] W.J. Weber; B.M. Vanvliet. «Conventional purification water process in particular to remove dissolved». Ed: I.H. Suffet, M.J. Mc Guirel, 55. (1998) p. (80-115).
- [17] D.Flora, K.E.Wetterhahn. « Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity». Lif Chemi Reports .7 (1989) p. (69-244).
- [18] N.Yahiaoui. «Etude de l'adsorption des composés phenoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium : hydroxyapatite et charbon actif ». Mémoire de magister, Université M. Mammeri de Tizi Ouzou, Alger. (2012).
- [19] E.Guibal. « Separation and Purification Technology,Sep Purif Technol». 38 (2004) p. (43).
- [20] M.A. Rashid, D.E. Buckley, K.R.Robertson. « Decantaminaton of textile wastewater by powdered activated carbon». Geoderma, 8 (1992) p.(11-18)
- [21] T. Sato; R.Ruch. « Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption». Ed: Dekker. New York, Surfactant Science Series, 9. (1980).
- [22] T.C. Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. « A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds».J. Environmental Science and Technology, 11 (1979) p. (475 –478).
- [23] E.L. Slejko, M.Dekker. « Adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application». Ed: M.Dkker. New York, (1985) p. (135).
- [24] C. H. Giles; T. H. Macewan; D.Smith. « The reaction of 1-methylene-4-t- butylcyclohexane with lead tetra-acetate ». J. Chem .Soc, (1960) p. (3973-3993).
- [25] S. Brunauer et al. «Theory of the van der Waals adsorption of gases ». J .Am .Chem .Soc, 62. (1940) 1723.
- [26] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla. « Active carbon». J. Chem. Soc. Faraday Trans, 93. (1997) p. (2211-2215).
- [27] R. Desjardins. « Le traitement des eaux ». 2eme Edition, Ecole Polytechnique de Montréal. (1997).
- [28] I. Langmuir. «The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids».Part a. Solids, Journal of the American Chemical Society, 38. (1). (1916) p. (2221 – 2295).
- [29] M. Dogan, M. Alkan «Removal of Methyl Violet from Aqueous Solution by Perlite» Journal of Colloid and Interface Science, 267. (1). (2003) p. (32 – 41).
- [30] F. A. Al-Rub, M. KandahN. Al-Dabaybeh. « Nickel removal from aqueous solutions using Sheep Manure Wastes». Engineering in Life Science, 2 (4). (2002) p. (111 –116).
- [31] K. Hall, L. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen .article. «Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions Ind». Eng. Chem. Fundamen, 5. (1966) p. (212–223).

Référence Bibliographiques

- [32] A. Günay, E. Arslankaya, I.Tosun .« Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics ». J. Hazard. Mater, 146. (2007) p. (362–371).
- [33] J. Avom, J. K.Mbadcam , M.R.L. Matip, P. Germain .« Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale». African Journal of Science an Technology (AJST), Science and Engineering Series, 2 (2). (2001) p.(1-7).
- [34] C. H. Giles, D. Smith. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm»I. Theoretical, journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974) p. (755-765).
- [35] M.I. Tempkin, V. Pyzhev.« Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst». Acta . Phys. Chim. USSR, 12. (1940) p. (327–356).
- [36] F. Errassifi. « Mécanismes d'adsorption du risedronate par des phosphates de calcium biologique : application aux biomateriaux ». Thèse Doctorat. Université Cadi Ayya de Marrakech. (2011).
- [37] V. KIR EEV , cours de chimie physique , Edition MIR , URSS. (1975).
- [38] S. Bruanuer, P.H. Emmett, E. Teller. «Adsorption of gases in multimolecular layers ». J. Amer. Chem. Soc, 60. (1938) p. (309–316).
- [39] M.M. Dubinin. «The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface».Chem. Rev, 60. (1960). p. (235–241).
- [40] M. Kousha, E.Daneshvar, M. Salar-Sohrabi. M.Jokar, A.Bhatnagar .« Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum Marginatum*». Chem. Eng. J, 192. (2012) p. (67–76).
- [41] Z.Shahryari, A.S.Goharrizi, M. Azadi .«Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes». International Journal of Water Resources and Environemental Engineering, 2. (2010) p. (16-28).
- [42] R. Cavet. « Le sol - Propriétés et fonction ». Tome 1, Edition, France Agricole. (2003).
- [43] S.J. Allen, G.Mckay, K.Y.H. Khander .« Equilibrium adsorption isotherms for basic dyes onto lignite ».J. Chemical Technology and Biotechnol, 45. (1989) p. (291).
- [44] Y.S. Ho,G. McKay.«Pseudo-second order model for sorption: Process Biochemistry, 34 . (1999) p.(451-465).
- [45] L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa .«Yue Duana Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies ».Water Research, 40. (2006) p. (735-743).
- [46] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi, M. Bensitel .«Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red 195 and Methylene blue dyes on fly ash and botton ash in aqueous mdium ». J. Mater. Environ. Sci. 5, (6) . (2014) p.(1927-1939).

Référence Bibliographiques

- [47] M. Kousha, E.Daneshvar,M.Salar-Sohrabi. M.Jokar,Bhatnagar.« Adsorption of acid orange II dye by raw and chemically modified brown macroalga *Stoechospermum marginatum*».Chem. Eng. J, 192 . (2012) p. (67–76).
- [48] K.S. Vijay, N.T. Perm. «Removal and Recovery of Chromium (VI) from Industrial Waste Water». Journal of Chemical Technology Biotechnology.69 (3) (1997) p. (376 – 382).
- [49] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait. «Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies».article. Applied Clay Science .42 (3-4) (2009) p. (583–590).
- [50] N.Sedira Nora. « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de datte». Memoire Magister, Université M.C Massaadia de Souk-Ahras,Alger. (2013).
- [51] J.J. Donzé . «Colorants textiles». Techniques de l'Ingénieur, 350.(1988). P.(1)
- [52] M.V. Orna.« Chemistry and Art: Ancient textiles and medieval manuscripts examined through chemistry». Journal of Chemical Education, 78.(2001) p.(1305-1311)
- [53] F. Pozzi.«Development of innovative analytical procedures for the identification of organic colorants of interest in art and archaeology».Thèse de Doctorat; Université de Milano. (2010-2011).
- [54]H.L. Needles.« Textile fibers, dyes, finishes, and processes». Noyes Publications Mill .Road, Park Ridge, New Jersey, USA.(1986) .
- [55] R. Perrin , J.P. Scharff . «Chimie industrielle 1». Edition MASSON , Paris.(1993)
- [56] L. Singh, V.P. Singh.« Textile Dyes Degradation: A Microbial Approach for Biodegradation of Pollutants». Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters; Environmental Science and Engineering, Springer International Publishing Switzerland, (Edition .S.N .Singh). (2015) p.(187-204)
- [57] INRS. «Dermatoses professionnelles aux colorants ». Document pour le médecin de travail , 4^{ème} trimestre , (2004). N°100
- [58] N.BARKA. «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté ».Thèse Université Ibn zohr Agadir .maroc .(2008) p.(40-65).
- [59] Hammami .S.«Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée ; Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat , l'université Paris-Est et Tunis el Manar , 12/12/2008.
- [60] M. Stolte , M. Vieth. « Acta Endosc». 31 .(2). (2001) p. (125–130).
- [61] «Errais Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques». Thèse Université de Strasbourg .France . (2011) p.(75-86).

Référence Bibliographiques

- [62] JR. W. J. WEBER ,B. VAN VLIET.«Fundamental concepts for applications of Activated Carbon in water end wastewater treatment ». jornal . in activated carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase, Ann Arbor Science , Univ Michigan , USA. American .(1980).
- [63]R. BECADER .«L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un matériau naturel et par dégradation photocatalytique ».Thèse doctorat, Université Ibn zohr Agadir.maroc .(2006) p.(30-34).
- [64] N . Bouanimba . «Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂» . Thèse de doctorat , Université de Constantine-Algérie .(2014).
- [65]M . SALLEH; K .MAHMOUD; W .A.KARIM; IDRIS. A.« Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination ».article . Vol 280. (2011) P(1-13).
- [66] B. William et D. R. Sophie . « Les colorants organiques utilisés en teinturerie :aspects physico-chimiques» . (2012).
- [67] Z. SMAHI . « Essais de valorisation d'un déchet cellulosique :tiges de chardons dans l'élimination d'un colorant basique à partir de solutions aqueuses synthétiques » . Thèse de doctorat, Université Abou Bekr belkaid Tlemcen . Algérie. (2017).
- [68]S. Shore. Society of dyers and colourists .«Colorant and auxiliaries; organic chemistry and application properties». article. Volume 1-colorants, BTTG-Shirley, Manchester, Angleterre. (1990).
- [69]O. Dussart Marmier ,B. Seraud. «la tribune de l'eau ». Edition44. (1991) p. (15-22)
- [70] R .Aron-Brunetière , J. Arouete , O. Binet et al.« Guide de thérapeutique dermatologique ». Edition Masson, Paris. (1982).
- [71] VM. Kipnis. «Traitement du psoriasis par rayons UV associé à une solution alcoolique d'éosine à 1 %». Vest Dermatol Venerol.(1978).
- [72] D. Sedel , Enjolras .O; MC. Dicrescenzo. « Thérapeutiques dermatologiques Locales ».article .Gaz Med Fr .14.(1978) p.(495-510).
- [73] J .Delanoë, A.Puissant.«Les traitements locaux de l'eczéma ». article .Sem Hop. 54(4).(1978)p.(39-41).
- [74] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. « Active Carbon». New York, (1988).
- [75] R. Malik, D.S. Ramteke, S.R. Wate. «Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. Waste Management». 27 (2007) p.(1129-1138).
- [76] N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji. «Adsorption of benzene and toluene from aqueous solution onto activated carbon and its acid heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption». Journal of Hazardous Materials 146. (2007) p.(237-242).
- [77] P. G Maliheh, M. M Hossain, G . Mohsen, Point of zero charge of maghemite decorated

Référence Bibliographiques

multiwalled carbon nanotubes fabricated by chemical precipitation method, *Journal of Molecular Liquids* 216 (2016)p .(117–125).

[78] V.Andreozzi. «Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery». *Catal today*. (1999) p. (51-59).

[79] S. Dutta. « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction ». *Journal of Hazardous Materials*. (2001)
p.(57-71).

[80] J. Avom, J. K.Mbadcam , M.R.L. Matip, P. Germain .« Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale». *African Journal of Science an Technology (AJST), Science and Engineering Series*, 2 (2). (2001) p.(1-7).

[81] V.ijayakumar, R.Tamilarasan, M. Dharmendirakumar . «Adsorption, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine -B from aqueous solution by the use of natural adsorbent Perlite». *J. Mater. Environ. Sci.*(2012)p. (157- 170).

[82] M. Zamouche, O. Hamdaoui . « A use of cedar cone for the removal of a cationic dye from aqueous solutions by sorption, *Energy Procedia*». (2012) p.(1047 – 1058).

[83] P. S Joaquim, S. Sousa Gonçalves, J. J. Porter , S. Ferreira-Dias . «Modelling adsorption of acid orange 7 dye in aqueous solutions to spent brewery grains, *Separation and Purification Technology*». 40 .(2004) p.(163–170).

[84] A.R. Khataee,. F. Vafaei, M. Jannatkhah. Bio«sorption of three textile dyes by filamentous green algal *Spirogyra* Kinetic, isotherm andthermodynamic studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*». 83. (2013) p. (33-40)

[85] M. Makhlof, R. Hamacha, F. Villières, A. Bengueddach. «Etude cinétique et thermodynamique d'adsorption de Composés phénoliques sur un matériau mesoporeux hybride organique-inorganique, *International*». *Journal of Innovation andApplied*(2013)p.(1116-1124).