

Université Mohamed Khider – Biskra
Faculté des Sciences et de la technologie
Département : Génie civil et hydraulique
Ref :.....



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الهندسة المدنية والري
المرجع:.....

Thèse présentée en vue de l'obtention
du diplôme de

Doctorat en : HYDRAULIQUE

Spécialité (Option) : Sciences de l'eau et de l'environnement

**Effets synergiques et pouvoir adsorbant du
charbon actif dans l'élimination de deux
colorants azoïques**

Présentée par :

Benammar Halima Setti

Soutenue publiquement le : 04 / 07 / 2023

Devant le jury composé de :

Dr. OUNOKI Samira	Professeur	Président	Université de Biskra
Dr. GUERGAZI Saadia	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra
Dr. MASMOUDI Toufik	MCA	Examineur	Université de Biskra
Dr. KHELILI Hinda	MCA	Examineur	Université de Sétif 1

Résumé

Donner une contribution à la connaissance du pouvoir adsorbant des deux charbons actifs en poudre (CAP) et en grain (CAG) dans l'élimination des deux colorants azoïques le Rouge Congo (RC) et Naphtol Blue Black (NBB), en solution synthétique d'eau distillée et dans des eaux usées industrielles était l'objectif principal de cette présente recherche. Afin d'optimiser l'élimination de ces colorants azoïques par l'utilisation du CAP et CAG, une caractérisation de ces deux charbons a été réalisée, ainsi que, différents paramètres réactionnels ont été étudiés à savoir la variation du temps d'agitation, le pH du traitement, l'effet de la variation de la teneur initiale du colorant et aussi l'effet de la dose de l'adsorbant. Quelques modèles de la cinétique et des isothermes couronnant le procédé ont été également étudié. Les résultats que nous avons obtenus ont bien montré que, les deux charbons actifs ont été caractérisés par, un pH point zéro charge de 6.48 et 6.41 pour le CAP et CAG respectivement. La caractérisation par l'analyse FTIR de ces deux adsorbants a montré qu'ils contiennent à leurs surface un grand nombre de groupes fonctionnels ($-OH$, $C\equiv C$, $C-C$, $C=C$ et $C-H$) qui peuvent interagir avec le RC et le NBB en solution. L'analyse DRX a indiqué que leurs structures sont complètement amorphes accompagné par la présence du graphite. Les résultats de la BET ont montré que les surfaces spécifiques de ces matériaux étaient de 1147,48 et 1033,82 m^2/g pour CAP et CAG, respectivement. Les images SEM, a enregistré de nombreux pores apparaissent dans chaque matériau. L'ensemble de ces caractéristiques permettent de marquer que les deux charbons testés présente une morphologie appropriée pour la décoloration des eaux testées en eau distillée qu'en eaux usées industrielles.

Les expérimentations effectuées en solutions synthétiques d'eau distillée et en eaux usées industrielles révèlent que le modèle de pseudo-premier ordre pour le RC et le NBB était plus performant que le pseudo-second ordre et l'Elovich. Pour la cinétique d'adsorption, le temps d'équilibre varie de 40 min à 240min, accompagné par des rendements de décoloration globalement dépassant les 50% aussi bien pour les solutions synthétiques d'eaux distillées que pour les eaux usées industrielles testées. L'application du modèle de Weber et Morris a montré que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption du RC et du NBB sur les deux types de charbon actif. L'étude de l'effet du pH a révélé que l'adsorption des colorants NBB et RC est fortement dépendante du pH de la solution, et que le pH acide du traitement est favorable à la décoloration des eaux. Les performances d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la dose d'adsorbant. En solutions synthétiques (eau distillée) le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'adsorption des deux colorants étudiés sur les deux adsorbants. Aussi, plus la concentration de polluant est importante, plus la décoloration est freinée.

Pour conclure, cette étude a prouvé que le charbon actif (CAP et CAG) a un effet considérable sur l'adsorption des colorants diazoïques anioniques et permet de traiter efficacement les eaux usées et la pollution due aux colorants. Notons que les rendements obtenus avec le CAP sont plus importants à celles du CAG.

Mots clés: Adsorption, Charbons actifs, Rouge Congo, Naphtol Bleu Black, Eau distillée, Eaux usées industrielles.

Abstract

To give a contribution to the knowledge of the adsorbent capacity of two activated carbons, powder (PAC) and granular (GAC) activated carbons in the elimination of the two azo dyes Congo Red (RC) and Naphthol Blue Black (NBB), in synthetic solution of distilled water and in Industrial waters was the main objective of this present research. In order to optimize the elimination of these azo dyes by the use of CAP and CAG, a characterization of these two activated carbons was carried out, as well as, different reaction parameters were studied, namely the variation of the stirring time, the pH of the treatment, the effect of the variation of the initial content of the dye and also the effect of the dose of the adsorbent. Some models of the kinetics and isotherms crowning the process have also been studied. The results that we obtained showed well that, the two activated carbons were characterized by, a pH point zero charge of 6.48 and 6.41 for CAP and CAG respectively. The characterization by FTIR analysis of these two adsorbents indicated that they contain on their surface a large number of functional groups (-OH, C≡C, C-C, C=C and C-H), which can interact with RC and NBB in solution. XRD analysis indicated that their structures are completely amorphous accompanied by the presence of graphite. The BET results showed that the specific surface areas of these materials were 1147.48 and 1033.82 m²/g for CAP and CAG, respectively. The SEM images, recorded many pores appear in each material. All these characteristics allow to mark that the two tested carbons have an appropriate morphology for the decoloration of the tested waters in distilled water and that in wastewater.

The experiments performed in synthetic distilled water solutions and wastewater reveal that the pseudo-first order model for RC and NBB was more successful than the pseudo-second order and Elovich. For the adsorption kinetics, the equilibrium time varied from 40 min to 240 min, accompanied by decoloration efficiencies overall exceeding 50% for both the synthetic distilled water solutions and the Industrial waters tested.

The application of the Weber and Morris model showed that intra-particle diffusion is not the only mechanism determining the sorption kinetics of RC and NBB on both types of activated carbon. The study of the effect of pH revealed that the adsorption of NBB and RC dyes is strongly dependent on the pH of the solution, and that the acidic pH of the treatment is favorable to the decoloration of the water. The application of the Weber and Morris model showed that intra-particle diffusion is not the only mechanism determining the sorption kinetics of RC and NBB on the two types of activated carbon. The study of the effect of pH revealed that the adsorption of NBB and RC dyes is strongly dependent on the pH of the solution, and that the acid pH of the treatment is favorable to the discoloration. The adsorption performances increase with the increase of the adsorbent dose. In synthetic solutions (distilled water) the Langmuir model is the most adequate to describe the adsorption of the two studied dyes on the two adsorbents. Also, the higher concentration of the pollutant, the more decoloration is slowed down.

In conclusion, this study proved that activated carbon (PAC and GAC) has a great effect on the adsorption of anionic disazo dyes and can effectively treat Industrial waters and dye pollution. Note that the yields obtained with the CAP are greater than those of the CAG

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Congo Red, Naphtol Bleu Black, Distilled water, Industrial wastewater.

ملخص

المساهمة في معرفة قدرة الامتزاز لكاربونيين منشطين المسحوق (CAP) والحبيبي (CAG) في التخلص من صبغتي الأزو كونغو الأحمر (RC) والنافثول الأزرق الأسود (NBB)، في محلول التركيب من الماء المقطر ومياه الصرف الصناعي، كان الهدف الرئيسي من هذا البحث.

من أجل إزالة هذه الملونات باستخدام CAP و CAG تم إجراء توصيف لهذين الكربونين. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة معاملات التفاعل المختلفة، وهي اختلاف زمن التحريك، درجة الحموضة للعلاج، تأثير اختلاف المحتوى الأولي للصبغة، وكذلك تأثير جرعة الممتزات. كما تمت دراسة بعض النماذج الحركية التي تتوج عملية الإمتزاز. أظهرت النتائج التي تحصلنا عليها بوضوح أن الكربونين المنشطين تميزا بدرجة حموضة خالية من الشحنة تبلغ 6.48 و 6.41 على التوالي لكل من CAP و CAG. أظهر التوصيف بواسطة تحليل FTIR لهاتين الممتزات أنهما يحتويان على سطحهما عدداً كبيراً من المجموعات (OH، C=C، C-C، C-H و C=C) والتي يمكن أن تتفاعل مع RC و NBB في المحلول. أشار تحليل XRD إلى أن هياكلهما غير متبلورة تماماً مصحوبة بوجود الجرافيت. كما أظهرت نتائج BET أن المساحات السطحية لهذه المواد كانت 1147.48 و 1033.82 م² / جم لكل من CAP و CAG، على التوالي. صور SEM المسجلة تظهر العديد من المسام في كل مادة. كل هذه الخصائص تظهر أن كلا النوعين من الفحم المختبرين لهما شكل مناسب لتغيير لون المياه المختبرة في الماء المقطر وفي مياه الصرف الصناعي.

أظهرت التجارب التي أجريت في المحاليل التركيبية من الماء المقطر وفي مياه الصرف الصناعية أن نموذج شبيه الدرجة الأولى لـ RC و NBB كان أكثر كفاءة من النموذج شبيه الدرجة الثاني و Elovich لحركية الامتزاز، وأن زمن التوازن يتراوح من 40 دقيقة إلى 240 دقيقة، مصحوباً بمرود إزالة اللون الكلية يتجاوز 50٪ لكل من المحاليل التركيبية للمياه المقطرة ومياه الصرف الصناعي التي تم اختبارها. أظهر تطبيق نموذج وبيير وموريس أن الانتشار داخل الجسيمات ليس الآلية الوحيدة التي تحدد حركية الامتصاص لـ RC و NBB على نوعي الكربون المنشط. كشفت دراسة تأثير الأس الهيدروجيني أن امتزاز أصباغ NBB و RC يعتمد على الأس الهيدروجيني للمحلول، وأن الأس الهيدروجيني الحمضي للمعالجة جد مناسب للتخلص من الأصباغ. يزيد أداء الامتزاز مع زيادة جرعة الممتزات.

في المحاليل التركيبية (الماء المقطر)، يعتبر نموذج لانجموير هو الأنسب لوصف امتزاز الصباغين اللذين تمت دراستهما على الماصتين. أيضاً، كلما زاد تركيز الملوثات، كلما تباطأ تغير اللون.

في الختام، أثبتت هذه الدراسة أن الكربون المنشط (CAP و CAG) له تأثير كبير على امتزاز الأصباغ الأنثيونية disazo ويمكنه معالجة مياه الصرف الصحي وتلوث الأصباغ بشكل فعال. الملاحظ أن النتائج التي تم الحصول عليها باستخدام CAP أكبر من تلك الخاصة بـ CAG.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، الكربون المنشط، الكونغو الأحمر، النفثول الأزرق الأسود، الماء المقطر، مياه الصرف الصناعية

Remerciements

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à ma directrice de thèse, **Pr. Guergazi Saadia**, Professeur à l'université de Biskra et directrice du laboratoire LARHYSS pour son accueil, le temps passé ensemble et le partage de ses connaissances. Grâce aussi à sa confiance j'ai pu accomplir totalement dans mes missions, et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion. Il fut d'une aide très précieuse dans les moments les plus délicats.

Je tiens particulièrement à remercier Madame **Pr. Ounoki Samira**, Professeur à l'université de Biskra pour l'intérêt qu'elle a porté à mes travaux. Je lui suis reconnaissante d'avoir accepté de juger ce travail et de présider mon jury de thèse, malgré les nombreuses tâches qui lui incombent.

Je me dois de remercier, Monsieur **Dr. Massmoudi Toufik**, Maître de conférences A, à l'université de Biskra, de me faire l'honneur de bien vouloir juger ce travail, je le prie d'accepter le témoignage de ma respectueuse reconnaissance.

J'adresse également mes vifs remerciements à Madame **Dr. Hkelili Hinda** Maître de conférences A à l'université Ferhat Abbas Sétif 1, qui m'a fait l'honneur de participer au jury et pour l'intérêt qu'elle manifeste pour l'examen de ce travail. Qu'elle trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous les membres du laboratoire LARHYSS qui ont participé au succès de mes études. Je remercie particulièrement le **Pr. Youcef Laila**.

Je désire aussi remercier **Dr. Noureddine HAMDI et M. Boulanouar LISSIR** de l'Institut Supérieur des Sciences Appliquées et de Technologie de Gabes- Tunisie, pour leur excellent accueil lors de mon court stage et pour la précieuse aide de **M. Boulanouar LISSIR**.

Sans oublier d'adresser mes remerciements à mes collègues (doctorants de ma promotion), tout spécialement à mon amie **Dr. Baadache Sarah** pour son soutien et les conseils qu'elle m'a prodigués au cours de mes études.

Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce modeste travail.

**Benammar Halima
Setti**

Dédicace

A mes chers parents

A toute ma famille

A mes chères amies

Sommaire

Sommaire

Résumé	
Remerciements	
Dédicaces	
Sommaire	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

Partie I : Partie bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1 Introduction	7
I.2 Définition et caractéristiques d'un colorant.....	7
I.3 Origine des colorants	9
I.3.1 Paramètres influent sur la couleur des colorants.....	9
I.3.2 Classification des colorants.....	10
I.3.2.1 Classification chimique.....	10
I.3.2.2 Classification tinctoriale.....	14
I.4 Domaine d'application des Colorants	16
I.5 Toxicité des colorants	17
I.6 Etat de connaissance sur les molécules colorantes étudiées.....	18
I.6.1 Généralités sur le Rouge Congo (RC).....	18
I.6.1.1 Propriétés et structure du Rouge Congo Red.....	18
I.6.1.2 Source du Rouge Congo dans l'environnement.....	19
I.6.1.3 Toxicité du Rouge Congo.....	20
I.6.2 Généralités sur le Naphtol Blue Black (NBB).....	20
I.6.2.1 Sources du Naphtol Bleu Black dans l'environnement.....	21
I.6.2.2 Toxicité du Naphtol bleu black.....	21
I.7 Conclusion.....	21
Références bibliographiques	23

Chapitre II : Généralités sur le procédé d'adsorption

II.1 Introduction.....	27
II.2 Définition du procédé d'adsorption	27
II.3 Différents types d'adsorption.....	28
II.3.1 Adsorption physique (physisorption)	28
II.3.2 Adsorption chimique (chimisorption)	29
II.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	29
II.5 Mécanismes d'adsorption	30
II.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non-linéaire)	31
II.7 Isothermes d'adsorption	32
II.8 Classification des isothermes d'adsorption.....	33
II.9 Modèles théoriques de loi d'adsorption.....	34
II.10 Charbon actif.....	36
II.10.1 Historique d'utilisation du charbon actif.....	36
II.10.2 Définition du charbon actif.....	36
II.10.3 Texture du charbon actif.....	36
II.10.4 Différents types du charbon actif.....	37
II.10.4.1 Le charbon actif en poudre CAP.....	37
II.10.4.2 Le charbon actif en grains CAG.....	38
II.11 Revue bibliographique sur l'adsorption du RC et le NBB	38
II.11.1 Revue bibliographique sur l'adsorption du Rouge Congo	38
II.11.2 Revue bibliographique sur l'adsorption du Naphtol Blue Black.....	42
II.12 Conclusion.....	44
Références bibliographiques.....	45

Partie II : Partie Expérimentale

Chapitre I : Méthodologies Expérimentales

I.1 Introduction.....	50
I.2 Description sur les colorants étudiés (adsorbats), leurs préparations.....	50
I.2.1 Colorants étudiés (adsorbats)	50
I.2.2 Préparations des colorants	50

I.3 Adsorbants testés	52
I.3.1 Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés.....	53
I.3.2. Caractéristiques des adsorbants testés.....	57
1.4. Eaux résiduaires appliquées au procédé d'adsorption.....	63
I.5 Description des paramètres et des techniques de caractérisation des eaux résiduaires testées.....	65
I.5.1 Température	65
I.5.2 pH.....	66
I.5.3 Conductivité	66
I.5.4 Détermination des teneurs des éléments minéraux	66
I.5.5 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).....	67
I.5.6 Dosage du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black dans les eaux résiduaires.....	68
I.6 Essais d'adsorption	69
I.6.1 Description des essais d'adsorption.....	69
I.6.2 Cinétique d'adsorption	70
I.6.3 Influence de différents paramètres réactionnels	70
I.6.3.1 Effets de la variation du pH.....	71
I.6.3.2 Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale.....	71
I.7. Calcul du rendement d'adsorption et de la quantité du soluté adsorbé.....	71
I.8 Conclusion.....	72
Références Bibliographiques.....	73

Chapitre II : Possibilité de rétention du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black par Adsorption sur charbons actifs en eau distillée

II.1 Introduction.....	76
II.2 La cinétique d'adsorption.....	76
II.2.1 Cinétique d'adsorption.....	76
II.2.1.1 Evolution de l'efficacité d'élimination du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black en fonction du temps d'agitation	76
II.2.1.2 Etude des modèles de la cinétique d'adsorption.....	80
II.3 Détermination de l'effet du pH initial.....	84

II.4 Détermination de l'effet de la concentration initiale de RC et NBB avec une dose fixe de charbon actif.....	87
II.5 Étude des isothermes d'adsorption.....	89
II.6 Effet de la variation du charbon actif.....	92
II.7 Conclusion.....	94
Références bibliographiques.....	96

Chapitre III : Application du procédé d'adsorption à l'éliminer du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black des effluents industriels

III.1 Introduction.....	99
III.2 Cinétique d'adsorption.....	99
III.2.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants RC et NBB des eaux résiduaires.....	99
III.2.2 Cinétique d'adsorption.....	105
III.3 Effet du pH sur l'élimination du RC et NBB des eaux résiduaires testées.....	113
III.4 Effet de la variation de masse du charbon actif sur l'élimination du RC et NBB des eaux résiduaires testées.....	117
III.5 Conclusion	119
Références bibliographiques	121

Conclusion générale.....	123
---------------------------------	------------

Travaux réalisés dans le cadre de la thèse	
---	--

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

N°	Titre	Page
Partie I Chapitre I : Généralités sur les colorants		
Figure 1:	(a) Structure générale des colorants azoïques (<i>Bigelow et Robinson, 1955</i>) (b) structure du Rouge Congo (cité par Liu et al., 2019)	11
Figure 2:	(a) Structure générale des colorants anthraquinoniques (b) Structure du disperse violet 1 (cité par Kim, 2005)	11
Figure 3:	(a) Structure général des colorants indigoïdes (Arnaud, 2015) (b) Structure d'indigo carmine (cité par Muhammad et al., 2020)	12
Figure 4:	(a) Structure générale des colorants xanthènes (b) Structure de phloxine B (Mir et al., 2013)	12
Figure 5:	Structure générale des colorants phtalocyanines (cité par Verma et al., 2021)	13
Figure 6:	Structure générale des colorants nitrés et nitrosés	13
Figure 7:	(a) Structure générale des colorants triphénylméthanés (b) Structure du violet cristal (cité par Bentahar, 2017)	14
Partie I Chapitre II: Généralités sur le phénomène d'adsorption		
Figure 8:	Quelques termes de base utilisés dans la technologie de l'adsorption (Modifié à partir de Tran et al., 2017)	29
Figure 9:	Schéma de l'adsorption physique de polluants par un charbon actif (Crini et Morin, 2002)	30
Figure 10:	Processus de transport d'un soluté pendant l'adsorption par un matériau poreux (Modifié par Tran et al., 2017), qui ont adapté avec la permission de American Chemical Society (cité par Youcef, 2022).	30
Figure 11:	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al., 1960	33
Figure 12:	Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif (Stoeckli, 1990)	37
Partie II Chapitre I : Méthodologies Expérimentales		
Figure 13:	Photos du Spectrophotomètre UV/Visible	52
Figure 14:	Courbe d'étalonnage du RC et du NBB	52
Figure 15:	Photo de l'Appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés (Rigaku-MINIFLEX-600) (<i>Laboratoire de recherche LPCMA –Univ-Biskra</i>)	54
Figure 16:	Photo Spectrophotomètre-Schimadzu-IRTF-8400S.	55

Liste des figures

	<i>(Laboratoire pédagogique de la faculté Sciences de la matière-Univ-Biskra).</i>	
Figure 17:	Photo d'Appareils utilisés (VGA3 TESCAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (<i>Laboratoire de recherche LPCMA –Univ-Biskra</i>)	55
Figure 18:	Photo d'Équipement ASAP 2010 V5.00 (<i>Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)-Alger</i>)	56
Figure 19:	pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants testés.	57
Figure 20:	Spectres DRX des adsorbants testés.	58
Figure 21:	Spectres IRTF des échantillons de CAP et de CAG.	60
Figure 22:	Images MEB et analyses EDX pour le CAP et le CAG.	61
Figure 23:	Adsorption-désorption isothermes de N ₂ (à 77,30 K) pour le CAP et le CAG testés.	63
Figure 24:	Carte (1) Localisation de TIFIB sur Google Maps	64
Figure 25:	Carte (2) Localisation de l'entreprise COTITEX Batna sur Google Maps	64
Figure 26:	Carte (3) Localisation de l'entreprise Attack Plus sur Google Maps	65
Figure 27:	Photo de Chromatographe ionique (850 Professional IC Metrohm) (<i>Laboratoire Intégré des Sciences des Eaux à l'Institut Supérieure et Techniques des Eaux de Gabès-Tunisie</i>)	67
Figure 28:	Exemple des résultats d'analyses obtenus par utilisation du Chromatographe ionique (850 Professional IC Metrohm) (Cas de l'eau résiduaire Entreprise COTITEX- Batna - Algérie)	67
Figure 29 :	Exemple des courbes d'étalonnage	68
Figure 30:	Cinétique d'adsorption du RC sur le CAP et le CAG et la Pompe de filtration sous vide	70
Partie II Chapitre II : Possibilité de rétention du RC et du NBB sur les deux charbons actifs commerciales en eau distillée		
Figure 31:	Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre en fonction de la variation du temps d'agitation. ([RC] = 30 mg/L, [NBB]=20mg/l, CAP=0.5g)	77
Figure 32:	Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en grains en fonction de la	78

Liste des figures

	variation du temps d'agitation. ($[RC] = 30 \text{ mg/L}$, $[NBB]=20\text{mg/l}$, $CAG=0.5\text{g}$)	
Figure 33:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (conditions expérimentales : $[RC] = 30 \text{ mg/L}$, $[NBB]=20\text{mg/l}$, $CAP=0.5\text{g}$)	81
Figure 34:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (conditions expérimentales : $[RC] = 30 \text{ mg/L}$, $[NBB] = 20\text{mg/l}$, $CAG=0.5\text{g}$)	82
Figure 35:	Effet de $\text{pH}_{\text{Solution}}$ sur l'élimination de RC et NBB par adsorption sur CAP (a) et CAG (b) ($[RC] = 30 \text{ mg/L}$; $[NBB] = 20 \text{ mg/L}$; $CA = 0,5 \text{ g}$).	87
Figure 36:	L'effet de la concentration initiale de RC et NBB avec une dose fixe de charbon actif (0.5g) ; CAP CAG	89
Figure 37:	Isothermes étudiés pour l'adsorption de RC et NBB sur les deux charbons actifs testés	91
Figure 38:	Effet de la variation de la masse d'adsorbant (CAP et CAG) sur l'élimination des colorants Rouge Congo et Naphtol Blue Black	93
Partie II Chapitre III : Application du procédé d'adsorption pour éliminer du RC et du NBB des effluents industriels		
Figure 39:	Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation. (Effluent : TIFIB Biskra)	100
Figure 40:	Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation. (Effluent : COTITEX Batna)	100
Figure 41:	Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation (Effluent : ATACK Plus Oued Souf)	101
Figure 42:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent TIFIB Biskra , $CAP=0.5\text{g}$)	108
Figure 43:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent TIFIB Biskra , $CAG=0.5\text{g}$).	108

Liste des figures

Figure 44:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent COTITEX Batna, CAP=0.5g)	109
Figure 45:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent COTITEX Batna, CAG=0.5g)	109
Figure 46:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent ATACK Plus Oued Souf, CAP=0.5g)	110
Figure 47:	Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent : ATACK Plus Oued Souf, CAG=0.5g)	110
Figure 48:	Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black sur le CAP et le CAG, (Eaux Résiduaires de TIFIB-Biskra)	114
Figure 49:	Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black sur le CAP et le CAG, (Eaux Résiduaires de COTITEX-Batna)	115
Figure 50:	Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black sur le CAP et le CAG, (Eaux Résiduaires d'ATACK Plus-Oued Souf)	115
Figure 51:	L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, TIFIB Biskra.	118
Figure 52:	L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, COTITEX Batna.	118
Figure 53:	L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, ATACK Plus Oued Souf.	119

N°	Titre	Page
Partie I Chapitre I : Généralités sur les colorants		
Tableau 1:	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Guivarch, 2004)	8
Tableau 2:	Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003 ; Ben Mansour, 2011).	15
Tableau 3:	Propriétés chimiques et physiques de Rouge Congo (Venkat et VijayBabu, 2013 ; Guiza.S et al, 2013)	19
Tableau 4:	Propriétés chimiques et physiques du Naphtol Bleu Black	20
Partie I Chapitre II : Généralités sur le procédé l'adsorption		
Tableau 5:	Étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (Cardot, 2010)	31
Tableau 6:	Les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption	32
Tableau 7:	Les Modèles d'isothermes d'adsorption dans le système individuel	35
Tableau 8:	Classification des différents pores selon l'IUPAC et Dubinin 1994	37
Partie II Chapitre I : Méthodologies Expérimentales		
Tableau 9:	Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black	51
Tableau 10:	Pics caractéristiques aux fréquences vibratoires avec assignations possibles des spectres infrarouges des adsorbants testés (CAP et CAG).	59
Tableau 11:	Résultats des analyses EDX pour les trois adsorbants (composition Wt (%))	62
Tableau 12:	Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux usées résiduelles testées.	69
Partie II Chapitre II : Possibilité de rétention du RC et du NBB sur les deux charbons actifs commerciales en eau distillée		
Tableau 13:	Temps d'équilibre, capacité maximale et la rétention maximale d'adsorption du RC et NBB	77

Liste des tableaux

Tableau 14:	Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le RC et le NBB sur le CAP et le CAG. ($[RC] = 30 \text{ mg/L}$; $[NBB] = 20 \text{ mg/L}$; adsorbant = 0.5 g/L)	84
Tableau 15:	Les paramètres des isothermes pour l'adsorption de RC et NBB sur le CAP et le CAG	92
Partie II Chapitre III : Application du procédé d'adsorption pour éliminer du RC et du NBB des effluents industrielles		
Tableau 16:	Concentrations des colorants RC et NBB contenus dans les solutions des eaux usées industriels testées	100
Tableau 17:	Rendement maximal, capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre du RC et NBB dans les différentes eaux résiduaires testées. CAP = CAG = 0.5 g/l .	102
Tableau 18:	Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent : TIFIB Biskra)	111
Tableau 19:	Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent : COTITEX Batna)	112
Tableau 20:	Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent ATAACK Plus Oued Souf)	113

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
LARHYSS	Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface
RC	Rouge Congo
NBB	Naphtol Blue Black
CAP	Charbon Actif en poudre
CAG	Charbon actif en grains
pH	Potentiel d'Hydrogène
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Energy Dispersive X-ray (Rayon X à dispersion d'énergie)
BET	Méthode Brunauer-Emmett-Teller
pH_{Pzc}	pH du point de charge nulle
R%	Rendement d'élimination du polluant en %
χ^2	chi carré obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
RSS	Residual Sum of Squares (Somme résiduelle des carrés), obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
R²	Coefficient de détermination, obtenu après ajustement des modèles empiriques aux points expérimentaux
Origine2018	Logiciel utilisé pour le traçage des courbes et pour l'adéquation des modèles empiriques aux points expérimentaux
q_e	Quantité de l'élément adsorbé à l'équilibre par mg de l'adsorbant
q_t	Quantité de l'élément adsorbé au temps t par mg de l'adsorbant
Q_{0max}	Capacité maximale d'adsorption de Langmuir (mg/g)
q_{e,cal}	Quantité de l'adsorption de l'ion métallique par gramme de l'adsorbant, obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origine2018
q_{e,exp}	Quantité de l'ion métallique adsorbée à l'équilibre par gramme de l'adsorbant, obtenue expérimentalement
PFO	Pseudo-First Order (Modèle du Pseudo-premier ordre)
PSO	Pseudo-Second Order (Modèle du Pseudo-second ordre)
PPO	Pseudo-Premier Ordre

Liste des abréviations

k_{int}	Constante de la diffusion intraparticulaire
DCO	Détermination de la Demande Chimique en Oxygène
TIFIB	Tissage et Finissage Biskra
COTITEX	Coton Industrie Textile

Introduction Générale

La pollution de l'eau est une modification défavorable des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau pour créer une nuisance ou de rendre cette eau dangereuse pour l'utilisation. La pollution de l'eau est principalement causée par les activités humaines ainsi que par des phénomènes naturels. Dans ce contexte, on constate que les industries représentent les plus grands pollueurs, l'industrie textile, qui génère des effluents liquides très polluants en raison des grandes quantités d'eau utilisées dans les procédés de fabrication.

Dans cette industrie, des eaux usées de composition variable sont produites, parmi lesquelles les eaux colorées rejetées lors de la teinture des tissus peut être la plus problématique. Étant donné qu'une petite quantité de colorant est très visible en raison de sa couleur et peut causer une série de plusieurs problèmes de pollution ([Soni et al., 2020](#)).

L'industrie textile génère des eaux usées très polluantes et leur traitement est un problème très sérieux en raison de solides dissous totaux élevés, de la présence de métaux lourds toxiques, et les colorants sont chimiquement stables et non dégradables, ce qui est inacceptable d'un point de vue esthétique et environnemental ([Kumar et al., 2020](#); [Mittal et Mittal, 2015](#)). Pour ces raisons, l'industrie textile a été comme la plus importante source de pollution de l'eau.

Selon un rapport de la Banque Mondiale de l'Eau, l'industrie textile est responsable de 20 % de la pollution des eaux douces. Ce secteur contient des substances peu biodégradables comme les détergents et les colorants ([haddad et al., 2018](#)).

De nombreuses études ont révélé que les colorants ont des effets toxiques qui peuvent nuire gravement à l'environnement, tels que la destruction du système hydrique et l'endommagement des communautés aquatiques. Il est bien connu que les colorants sont gravement nuisibles à la santé humaine et aux autres organismes vivants. Ils sont connus pour provoquer des nausées, des vomissements, des problèmes cutanés tels que l'irritation, la dermatite, les allergies même des agents cancérigènes et de mutation chez l'homme ([Vasuki et Karthika, 2017](#); [Karthika et Vasuki, 2018](#)).

Dans même contexte, une étude menée par [Mittal \(2020\)](#) sur les colorants alimentaires synthétiques autorisés en Inde, a souligné que plusieurs recherches ont été menées à plusieurs reprises pour montrer que les colorants artificiels provoquent des effets secondaires graves, tels que l'hyperactivité chez les enfants ainsi que des cancers et des allergies. Par conséquent,

l'élimination des effluents colorés est une exigence absolue avant leur rejet dans le milieu aquatique.

Il existe de nombreux procédés disponibles pour l'élimination des colorants par les technologies de traitement conventionnelles, notamment l'oxydation biologique et chimique, la coagulation et l'adsorption, mais ils ne peuvent pas être utilisés efficacement individuellement. L'adsorption est largement reconnue comme la méthode la plus prometteuse et efficace en raison de son faible investissement en capital, sa simplicité de conception, sa facilité d'utilisation, son insensibilité aux substances toxiques et sa capacité à éliminer les polluants même des solutions diluées (Wang et al., 2018).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé actuellement. Il est souvent utilisé pour éliminer les contaminants complexes tels que les colorants et les métaux lourds des eaux usées. (Prasannamedha et al., 2021).

En outre, les performances dépendent du type de charbon utilisé et des caractéristiques des eaux usées. En raison de sa nature très poreuse, le charbon actif a une surface beaucoup plus grande, et par conséquent a une plus grande capacité d'adsorption (Mittal et Mittal, 2015).

Il est important de noter que les colorants textiles ont été classés en fonction de leur structure chimique (a), b) et c) (colorants azoïques, nitro, indigo, anthraquinone, phtaléine, triphénylméthyle, etc. triphénylméthyle, colorants nitrés, etc.) (Munagapati et al., 2018).

Les colorants azoïques constituent la plus grande classe de colorants synthétiques qui sont caractérisés par la présence d'une ou de plusieurs liaisons azoïques ($R_1-N=N-R_2$). Le rouge Congo (Direct red 28) et le bleu naphthol noir (noir amido 10B) sont parmi les colorants azoïques les plus connus, utilisés dans l'industrie textile. Bien que l'adsorption utilisant différents matériaux adsorbants peut être utilisée pour éliminer ces deux colorants, leurs effets négatifs et leur toxicité restent préoccupants comme le mentionnent de nombreuses études (Wang et al., 2018; Chaleshtori et al., 2017; Kaur et Kaur, 2019). Dans ce contexte le charbon actif peut servir d'adsorbant idéal en raison de son faible coût. Il possède une surface spécifique relativement importante et une excellente stabilité physique et chimique. En outre, les charbons actifs ne sont pas seulement capables de séquestrer contaminants de taille moléculaire variable, mais aussi des capacités d'adsorption considérablement élevées, et d'autres propriétés structurelles et de surface avantageuses (Kumar et al., 2020; Mittal et Mittal, 2015).

Par conséquent, le présent travail explore la performance des deux charbons actifs en poudre et en grain (commercial) dans l'élimination des deux colorants diazoïques, le Rouge Congo (RC) et le bleu Naphtol Noir (NBB). Divers paramètres opérationnels tels que l'effet du temps d'agitation, du pH, de la variation de la masse d'adsorbant et de la variation de la teneur initiale des colorants seront étudiés. De plus, la cinétique de l'adsorption (effet de la de la variation du temps de contact) et la variation de la masse de l'adsorbant seront couronnées par l'application des différents modèles.

Ce manuscrit est constitué de deux parties,

- La première partie est théorique, elle est structurée en deux chapitres qui représentent la synthèse bibliographique:

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement. Puis un état de connaissance sur deux colorants azoïques feront l'objet de notre travail sera également présenté.

Le deuxième chapitre correspond à une présentation de généralités sur le phénomène d'adsorption pour mieux définir l'importance et la capacité de ce processus. De plus, nous nous sommes intéressés d'exposer une revue bibliographique concernant les études effectuées sur l'adsorption de deux colorants azoïques créer ont l'objectif de notre étude: le Rouge Congo (RC) et le Naphtol Blue Black (NBB) sur différents matériaux.

- Pour la deuxième partie concernant expérimentation, et la modélisation, elle est constituée de trois chapitres, le premier donne un concept global sur les adsorbats à traiter (colorants) ainsi que leurs propriétés physicochimiques, et aussi sur l'adsorbant utilisé au cours de nos essais expérimentales. En outre, nous allons exposer les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons suivi au cours des expériences ainsi que le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies incluent le mode de préparation des solutions, la procédure de mise en contact de l'adsorbant avec la solution contenant le colorant et les techniques de mesure et d'analyse.

Le deuxième chapitre, est destiné à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de l'utilisation des deux charbons actifs commerciaux CAP et CAG dans le but d'éliminer ces deux colorants diazoïques de solution aqueuse. Incluant l'étude de l'effet de certains paramètres: le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le pH de la solution et l'effet de la variation de la concentration des deux matériaux adsorbants. Ce chapitre est

clôturé également par l'application des modèles de la cinétique et des isothermes d'adsorption. Ces différents modèles ont été appliqués par la méthode non linéaire.

Troisième chapitre : nous présentons dans cette partie de notre travail, les résultats et leurs discussions obtenus lors de l'application de procédé d'adsorption sur les deux charbons testés afin d'éliminer les colorants (RC et NBB) des eaux usées industriels. Pour ce faire, Les prélèvements ont été effectués auprès de trois eaux résiduaires de trois entreprises industrielles : textiles: TIFIB Biskra et COTITEX Batna et d'effluent détergents: ATACK Plus Oued Souf. Par la suite, on va étudier l'effet de certains paramètres affectant l'adsorption de ces deux contaminants comme l'effet de la variation du temps de contact sur l'élimination des colorants, la variation du pH et la variation de la masse d'adsorbant. La modélisation de la cinétique d'adsorption a ensuite été réalisée, incluant l'ajustement des modèles PPO, PSO, Elovich et de diffusion intra-particulaire qui ont été établis dans leur forme non linéaire.

Enfin, nous clôturons cette étude par une conclusion générale résumant les résultats obtenus et les perspectives envisagées dans le cadre des travaux présentés.

Références bibliographiques

- Chaleshtori, A. N., Meghaddam, F. M., Sadeghi, M., Rahimi, R., Hemati, S., Ahmadi, A. 2017.** "Removal of Acid Red 18 (Azo-Dye) from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal prepared from almond shell." *Journal of Environmental Science and Management*, 20(2).
- Haddad, M., Abid, S., Hamdi, M., Bouallagui, H. 2018.** "Reduction of adsorbed dyes content in the discharged sludge coming from an industrial textile wastewater treatment plant using aerobic activated sludge process." *Journal of Environmental Management*, 223. 936–946.
- Karthika, M., Vasuki, M. 2018.** "Adsorptive Removal of Synthetic Dye Effluent Using Sago Waste as LowCost Adsorbent." *Int J Waste Resour*, 8(3), 1000344.
- Kaur, R., Kaur, H. 2019.** "Adsorptive Removal of Amido Black 10B from Aqueous Solution using Stem Carbon of Ricinus communis as Adsorbent." *Assian journal of chemistry* 31: 1071-1076.
- Kumar, V., Saharan, P., Sharma, A. K., Umar, A., Kaushal, I., Mittal, A., Al-Hadeethi, Y., Rashad, B. 2020.** "Silver doped manganese oxide-carbon nanotube nanocomposite for enhanced dye-sequestration: isotherm studies and RSM modelling approach." *Ceramics International*, 46(8), 10309-10319.
- Mittal, A., Mittal, J. 2015.** "Hen feather: A remarkable adsorbent for dye removal. Green chemistry for dyes removal from wastewater:" *Research trends and applications*, 409-457.
- Mittal, J. 2020.** "Permissible synthetic food dyes in India. Resonance." *Int. J. Sci. Educ.*, 25(4), 567-577.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. S. 2018.** "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.
- Prasannamedha, G., Kumar, P. S., Mehala, R., Sharumitha, T. J., Surendhar, D. 2021.** "Enhanced adsorptive removal of sulfamethoxazole from water using biochar derived from hydrothermal carbonization of sugarcane bagasse." *Journal of Hazardous Materials*, 407, 124825.
- Soni, S., Bajpai, P. K., Mittal, J., Arora, C. 2020.** "Utilisation of cobalt doped Iron based MOF for enhanced removal and recovery of methylene blue dye from waste water." *Journal of Molecular Liquids*, 314, 113642.

Vasuki, M., Karthika, M. 2017. "Adsorption characteristic of Naphthol blue black-B on activated carbon derived from coconut shell and palmyra fruit nut shell – a comparative study," Shanlax Int. J. Arts Sci. Humanities, 4. 336–338.

Wang, X., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C., Wu, J. 2018. "Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes." Chemosphere, 206, 587-596.

Partie I : Partie Bibliographique

Partie I: *Partie Bibliographique*

***Chapitre I: Généralités
sur les colorants***

I.1 Introduction

La pollution de l'eau est due principalement au rejet de divers produits chimiques toxiques à savoir les colorants, les métaux, les produits organiques et les produits pharmaceutiques. De ce fait, les grandes quantités d'effluents colorés rejetés par les industries du textile, du cuir, du papier, du plastique, des cosmétiques, des aliments et des minéraux sont devenues un problème environnemental important ([Chatterjee et al, 2011](#)). L'évacuation des eaux usées contenant des colorants industriels dans les rivières et les lacs sans traitement approprié à causer de nombreux problèmes. Certains colorants ont des propriétés mutagènes, cancérigènes ou tératogènes, en plus de colorer la masse d'eau, à cause desquelles les algues et le phytoplancton des lacs et des rivières sont également affectés. En outre, une mauvaise évacuation des eaux usées conduit à favoriser des perturbations de la solubilité du gaz, causant des dommages aux tills des organismes aquatiques et perturbant leurs frayères et refuges ([Do Nascimento et al, 2015](#) ; [Munagapati et al, 2018](#)).

Dans ce contexte l'objectif de ce chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement. Puis un état de connaissance sur deux colorants azoïques feront l'objet de notre travail sera également présenté.

I.2 Définition et caractéristiques d'un colorant

Un colorant est une espèce chimique solide ou liquide qui se dissout dans le milieu où elle est introduite (forme un mélange homogène) et modifie sa couleur. Donc, un colorant est une substance utilisée pour apporter une couleur à un objet à teinter.

En chimie, on appelle un colorant, lorsqu'il est capable d'absorber certaines longueurs, des substances qui sont fixées dans d'autres substances et qui confèrent une couleur stable à des facteurs physiques ou chimiques tels que la lumière et les agents oxydants ([Christie, 2001](#)). Une molécule type de colorant est généralement constituée de deux parties : un chromophore et un ou plusieurs groupes auxochrome.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense ([Witt, 1876](#)). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent

intensifier ou changer la couleur du chromophore : ce sont les groupes auxochromes (Defosse, 1991).

Il est noté que, les **chromophores** sont des groupes aromatiques ou pseudo-aromatique sont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées (liaisons π), comportant des doublets non liants (électrons π délocalisés) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule (Capon et al., 1999).

De même, les **auxochromes** sont des groupements ionisables de types NH_2 , OH , COOH , SO_3H . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. D'autre part, il représente est la partie ayant la capacité d'enrichir ou d'appauvrir le chromophore en électrons. De ce fait, il peut modifier la longueur d'onde (donc la couleur) de la radiation absorbée par le groupement chromophore et/ou modifier l'intensité de l'absorption. De plus, il permet de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support et peut améliorer la solubilité du colorant et peut être appliqué en milieu aqueux (Guivarch, 2004 ; Guivarch et Oturan, 2004).

Les principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante sont présentés dans le **tableau 1**.

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Guivarch, 2004)

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo $-\text{N}=\text{N}-$	Amino : $-\text{NH}_2$
Nitroso : $-\text{NO}$ ou $\text{N}-\text{OH}$	Methylamino : $-\text{NHCH}_3$
Carbonyle : $=\text{C}=\text{O}$	Demethylamino : $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
Vinyl : $-\text{C}=\text{C}-$	Hydroxyle : $-\text{OH}$
Nitro $-\text{NO}_2$ ou $\text{NO}-\text{OH}$	Alkoxy : $-\text{OR}$
Sulfure : $-\text{C}=\text{S}$	Groupes donneurs d'électrons

I.3 Origine des colorants

Les colorants sont présents chez différentes espèces végétales et animales, il est donc possible de les isoler en employant les méthodes d'extraction usuelles (en particulier l'**extraction par solvant**). La plupart des colorants organiques ou minéraux étant naturels on peut aussi les obtenir par synthèse chimique et cette dernière méthode permet aussi de produire des colorants artificiel (inexistant dans la nature) (Donzé, 2006).

I.3.1 Paramètres influents sur la couleur des colorants

❖ Influence du pH

Certains colorants sont composés d'espèces chimiques sensibles au pH et ont une forme acide (comme les anthocyanes) qui a une couleur différente de la forme basique. Dans ce cas, leur couleur dépend du pH de la solution dans laquelle ils sont dissous. Ils peuvent être utilisés comme indicateurs de couleur de pH.

❖ Influence du solvant

La couleur du colorant dépend également du solvant dans lequel il est dissous. Par exemple, une diode colorera une solution aqueuse en jaune-orange, mais si le solvant utilisé est du cyclohexène, elle sera violette.

❖ Influence de la température

Certains colorants sont également sensibles à la température et peuvent prendre de nouvelles formes chimiques avec des couleurs différentes lorsqu'ils sont chauffés.

❖ Influence de la concentration

La concentration du colorant dissous dans le solvant n'affecte pas la couleur de la solution, mais elle affecte la teinte. En général, plus la concentration est élevée, plus la teinte est foncée. En dessous d'une certaine limite (selon le solvant et le colorant) la couleur devient méconnaissable

I.3.2 Classification des colorants

La principale classification des colorants est basée sur leur composition chimique ou leur méthode d'application sur divers substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir et les plastiques. Dans cette catégorie, les auxochromes définissent une classe de colorants lequel est la classe tinctoriale.

I.3.2.1 Classification chimique

La classification des colorants par structure chimique est basée sur le type de chromophores qui composent le squelette nécessaire à la coloration de la molécule et distingue les grandes familles suivantes : colorants azoïques, anthraquinones, indigoïdes, polyméthines, colorants diphenylméthane, triphénylméthane, phtalocyanine, nitro et les colorants nitrosés.

1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont une classe chimique majeure de colorants et de matières colorantes dans l'industrie textile. Ils sont caractérisés par la présence intramoléculaire d'un groupe azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Les colorants azoïques insolubles sont utilisés pour teindre toutes les formes de fibres de cellulose ([Bigelow et Robinson, 1955](#) ; [Perrin et al, 2002](#)). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue, représentant plus de 50 % de la production mondiale de colorants ([Wu & Wang, 2001](#) ; [Shu & Chang, 2005](#)). Les colorants azoïques sont divisés en plusieurs catégories telles que les colorants azoïques basiques, acides, directs, solubles dans l'eau, réactifs, insolubles dans l'eau, non ioniques, dispersibles et mordants. On estime que 10 à 15 % de la quantité initiale est perdue pendant la procédure de coloration et excrétée dans l'effluent sans prétraitement ([Robert et al., 2000](#)). Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation ([Guillard et al., 2003](#) ; [Bauer et al., 2001](#); [Ganech et al., 1994](#); [O'Neil I et al., 1999](#); [Pandey et al., 2007](#)).

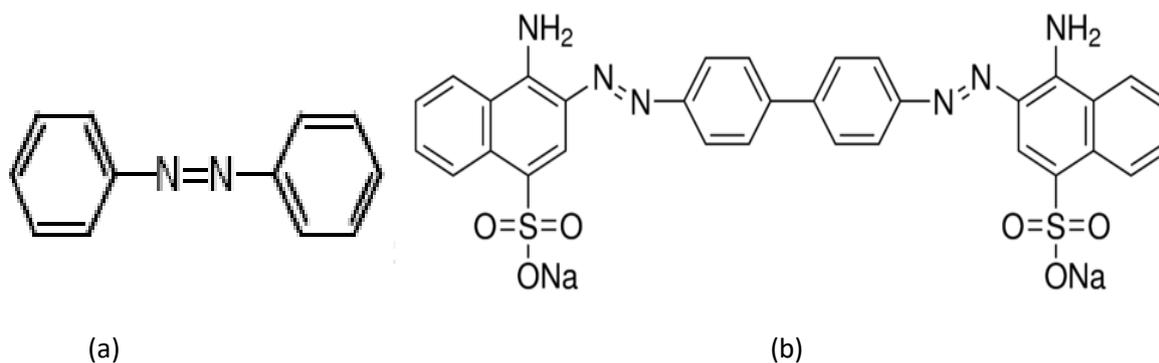


Figure 1 : (a) Structure générale des colorants azoïques (Bigelow et Robinson, 1955) (b) structure du Rouge Congo (cité par Liu et al., 2019)

2. Colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, les colorants à base d'antraquinone viennent juste après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène, indique que le chromophore est un noyau quinone auquel peuvent se rattacher des groupements hydroxyle ou amino (Ben Mansour et al., 2011).

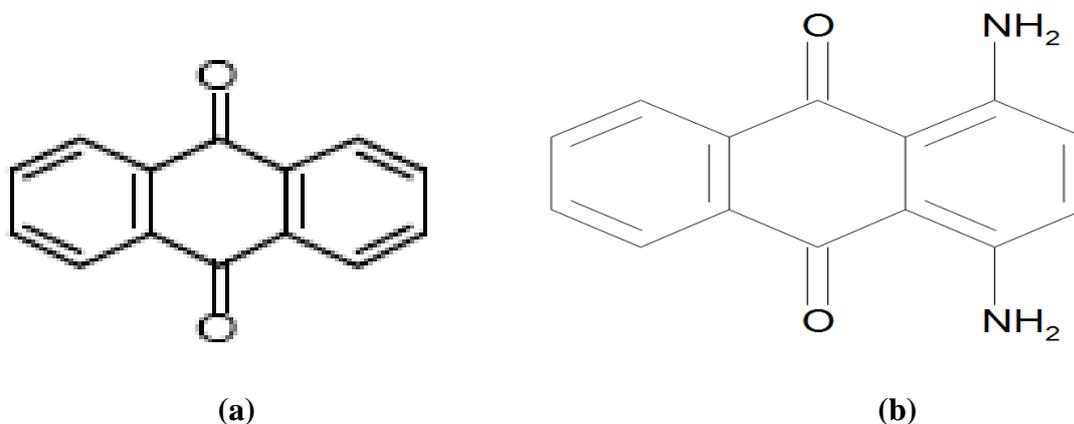


Figure 2 : (a) Structure générale des colorants anthraquinoniques, (b) Structure du disperse violet 1 (cité par Kim et al., 2005)

3. Les colorants indigoïdes

Le colorant indigoïde porte le nom de son descendant, l'indigodon. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent des effets hypsochromes importants dans des couleurs allant de l'orange autquoise. Ces colorants sont utilisés dans divers domaines tels que le textile, la confiserie, le diagnostic médical et les additifs pharmaceutiques (Chen, 2004 ; Arnaud, 2015).

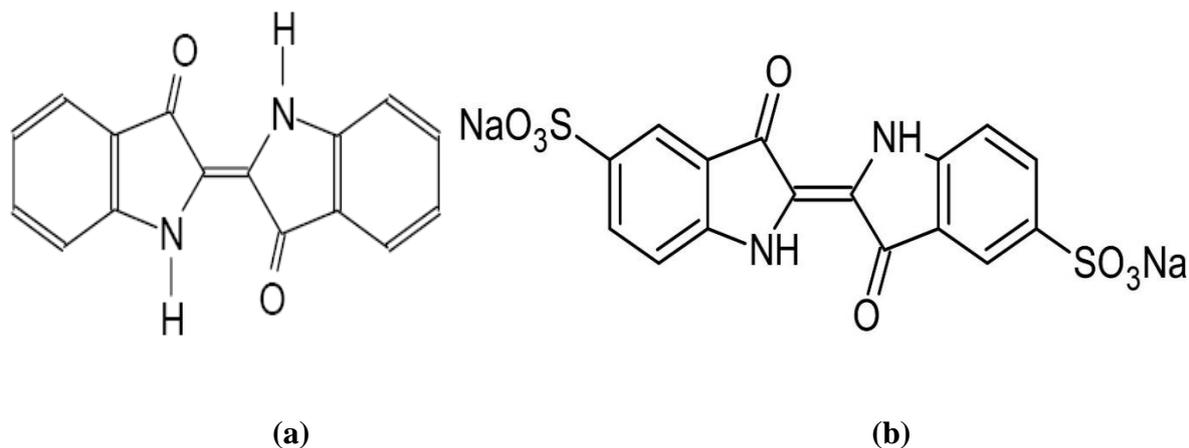


Figure 3 : (a) Structure général des colorants indigoïdes (Arnaud, 2015) (b) Structure d'indigo carmine (cité par Ahmed et al., 2020)

4. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés dérivés de fluorescéines halogénées. Ils ont une forte fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et imprimés. Il est rarement utilisé comme colorant et son utilisation comme marqueur d'accident maritime ou comme indicateur de débit comme dans les rivières souterraines et les canaux de drainage est bien établie (Weber, 1980, Ben Mansour et al, 2011).

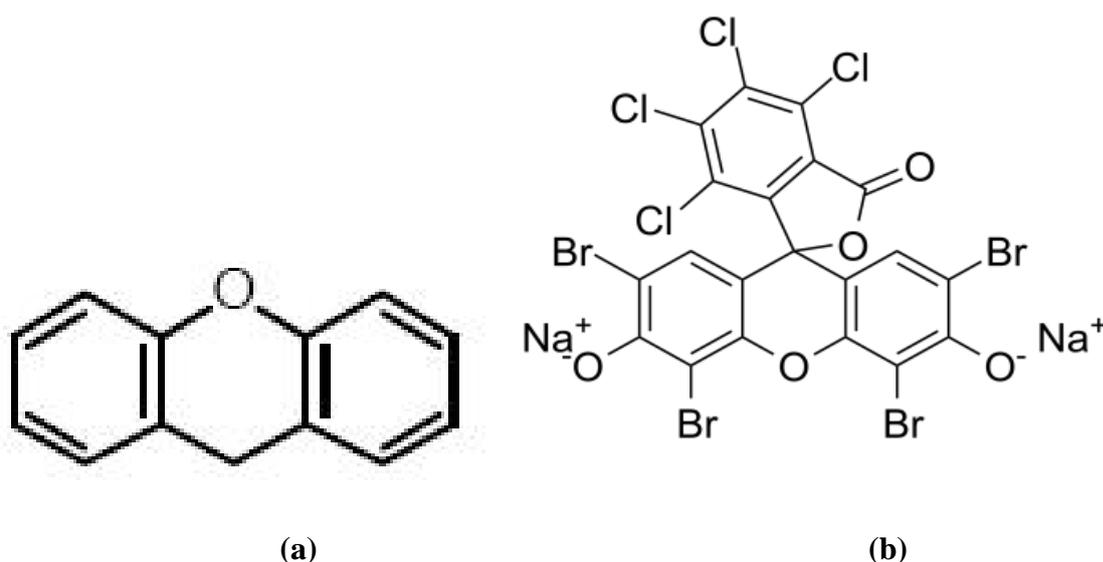


Figure 4 : (a) Structure générale des colorants xanthènes (b) Structure de phloxine B (Mir et al., 2013)

5. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe avec un atome de cuivre central. Ce groupe de colorants est obtenu par réaction de dicyanobenzène en présence d'halogénures métalliques (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Barka, 2008).

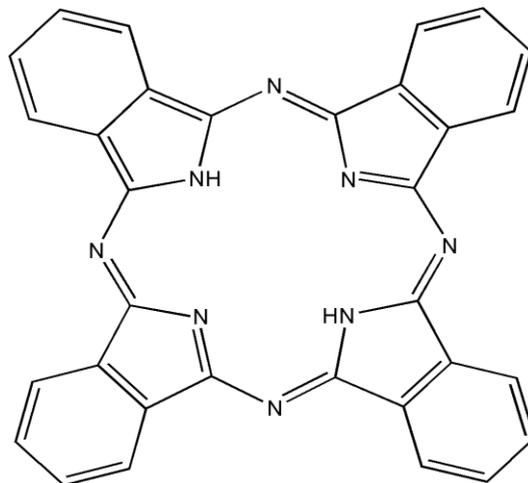


Figure 5 : structure générale des colorants phtalocyanines (cité par Verma et al., 2021)

6. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée et relativement ancienne. Ils sont encore utilisés aujourd'hui en raison de leur prix très abordable combiné à la simplicité de leurs structures moléculaires caractérisées par la présence d'un groupement nitro (NO₂) en position ortho au groupement donneur d'électrons (groupement hydroxyle ou amino).

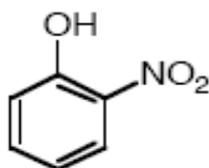


Figure 6 : Structure générale des colorants nitrés et nitrosés

7. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthane sont dérivés du triphénylméthane, un hydrocarbure avec trois cycles phényle attachés au carbone central. Les colorants triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques sont la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Le triphénylméthane est largement utilisé dans les industries du papier et du textile pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton, et a également été trouvé dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique dans le poisson et la volaille.

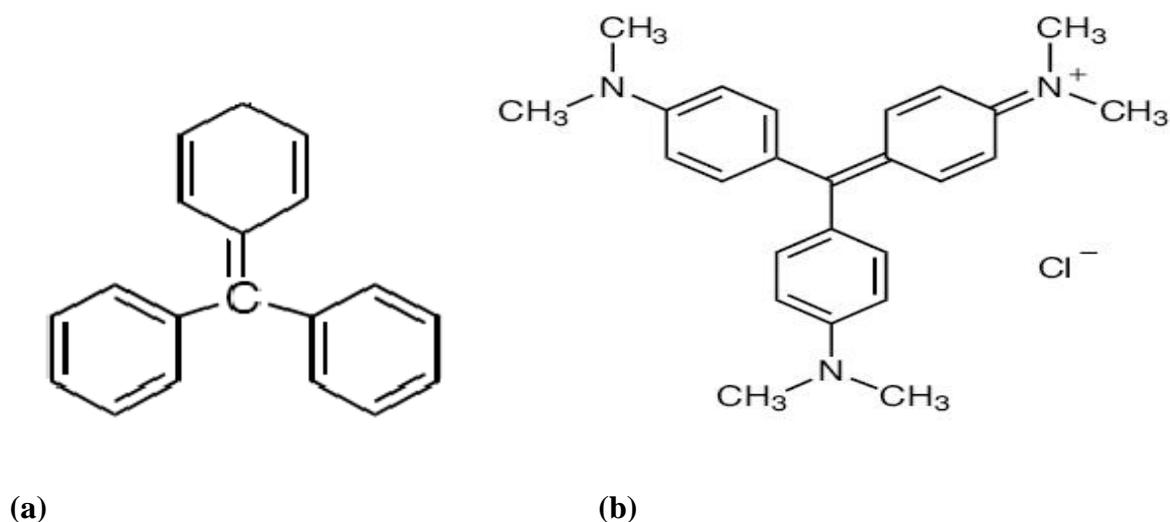


Figure 7 : (a) Structure générale des colorants triphénylméthanés (b) Structure du violet cristal (cité par Bentahar, 2017)

I.3.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique est importante pour le fabricant de la teinture, le teinturier préfère la classification selon le domaine d'application. Cela donne des informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, l'affinité du colorant pour différentes fibres et le type de fixation. Cela varie en force selon que la liaison colorant-substrat est ionique, hydrogène, van der Waals ou covalente. Il existe plusieurs catégories de colorants classés par mode opératoire : les colorants acides, les colorants directs, les colorants mordants, les colorants basiques, les colorants pigmentaires, les colorants de cuve, les colorants soufrés, les colorants réactifs et les colorants dispersés. Certains de ces colorants sont insolubles dans l'eau. Il s'agit de pigments. Les différentes classes correspondantes sont résumées dans le **tableau 2**.

Tableau 2 : Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003 ; Ben Mansour, 2011).

Classe du colorant	Caractéristiques et Applications
Les colorants acides ou anioniques	Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.
Les colorants basiques ou cationiques	Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. 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.
Les colorants de cuve	Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco dérivés. 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 (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
Les colorants directs	Solubles dans l'eau, couvrant une large gamme de nuance et facilement applicables. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.
Les 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. On peut distinguer deux types :

Suite du Tableau 2 : Classification chimique des colorants synthétiques (Hunger, 2003 ; Ben Mansour, 2011).

Classe du colorant	Caractéristiques et Applications
Les colorants mordants	Colorants à complexe métallifère type 1:1 : colorants ayant un ou des éléments métalliques dans leur structure moléculaire. Requièrent l'utilisation de l'acide sulfurique
Les colorants dispersés	Colorants à complexe métallifère type 1:2 : deuxième génération des colorants acides traités avec des métaux de mordantage tels que le chrome. Ce type de colorant teint les fibres beaucoup plus solidement que les colorants acides courants. Ils sont appliqués en milieu légèrement acide, soit en pH 4,5 à 5.
Les colorants au soufre	Les colorants au soufre sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite réoxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques, dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne.
Les colorants développés ou azoïques insolubles	Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petite pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.

I.4 Domaine d'application des Colorants (Benaïssa, 2012)

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;

- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

I.5 Toxicité des colorants

Il est bien connu aujourd'hui que le déversement des effluents chargés en colorants dans les milieux aquatiques constitue un énorme problème. Il perturbe la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. En effet, ces composés sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs poids moléculaires importants qui leur permettent de résister à la biodégradation, outre leur accumulation ([Bentahar, 2016](#)).

En effet, dès 1895 et avec l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques ([Rehn, 1895](#)). Des études ont été réalisées en 1987 par [Zollinger](#), sur le recoupement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, il a démontré que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques. Cette étude a été couronnée par les travaux de [Brown et De vito, \(1993\)](#) où ils ont bien confirmé que les colorants azoïques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal.

D'autres travaux ([Brown et De Vito, 1993 ; Alves De Lima et al., 2007](#)) ont enregistré que cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Le risque d'absorption de ces composés est accru du fait qu'ils sont pratiquement toutes liposolubles.

DL désignent la « dose létale ». La DL₅₀ est la quantité d'une matière, administrée en une seule fois, qui cause la mort de 50 % (la moitié) d'un groupe d'animaux d'essai. La DL₅₀ est une façon de mesurer le potentiel toxique à court terme (toxicité aiguë) d'une matière.

I.6 Etat de connaissance sur les molécules colorantes étudiées

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à deux colorant diazoïques couramment utilisés dans l'industrie des textiles, il s'agit du Rouge Congo et le Naphtol Bleu Black. Avec le manque des données sur ces deux colorants, nous avons également mis en exergue l'état de connaissance suivante sur ces deux molécules.

I.6.1 Généralités sur le Rouge Congo (RC)

Le rouge Congo a été découvert en 1884 par un chimiste allemand, BÖTTIGER, et il n'a guère rencontré de succès dans l'industrie car il bleuissait dans les solutions acides de l'époque, utilisées pour la coloration des textiles. La firme AGFA s'y intéressa après avoir découvert que dans une solution neutre, il colorait directement le coton, sans traitement intermédiaire ni préparatoire. Ce colorant n'a aucun rapport avec l'ancien Congo belge. Ce colorant a reçu son nom en hommage à l'exploration du fleuve Congo par Stanley l'année de sa découverte ([Abdelwahab et Helaly, 2017](#)).

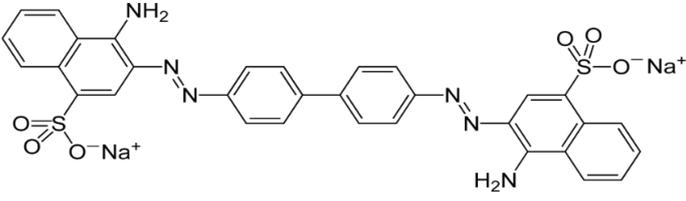
I.6.1.1 Propriétés et structure du Rouge Congo Red

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des poly-azoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques.

Le Rouge Congo, appelé aussi acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique est une molécule diazoïque, c'est-à-dire qui possède deux fois la structure de l'azobenzène. Le Rouge Congo est à la fois un colorant organique, plus trop utilisé du fait de sa toxicité, et un indicateur de pH. Il est aussi utilisé comme colorant histologique pour le diagnostic de certitude de l'amyloïdose hépatique.

Quelques propriétés chimiques et physiques de Rouge Congo sont présentées dans le **tableau 3**.

Tableau 3 : Propriétés chimiques et physiques de Rouge Congo (Venkat et VijayBabu, 2013) (Guiza et al, 2013)

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Poids moléculaire (g/mol)	696.66
Famille	Colorant azoïques
Synonymes	Sel de sodium d'acide bis-1-naphthylamine-4- sulfonique diazoïque benzidine
Point de fusion (°C)	360
Solubilité dans l'eau	À raison de 25 g/litre
Domaine d'utilisation (Utilité)	Textile
Couleur	Rouge foncé
Odeur	Inodore
Aspect	Poudre
Tension de vapeur	Faible

I.6.1.2 Source du Rouge Congo dans l'environnement

A cause de sa forte stabilité vis-à-vis de la lumière, le Rouge Congo, comme beaucoup d'autres colorants azoïques, il a été utilisé très vite avec beaucoup de succès pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du ciment des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides...etc., néanmoins il est plus connu pour son utilisation dans l'industrie du textile. Il colore particulièrement bien les parois des cellules de champignons ; c'est pour cela qu'il est un des colorants les plus utilisés en mycologie générale (McKay, et al, 1987 ; Hardin, 2007). Donc, leur présence dans l'environnement par voie des eaux usées est primordiale.

I.6.1.3 Toxicité du Rouge Congo

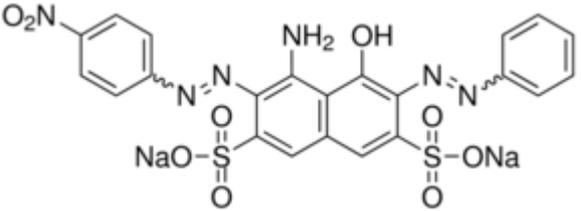
A l'état pur le Rouge Congo est très toxique par contact avec la peau (Abdelwahab et Helaly, 2017).

- Toxique par ingestion et mortel à dose élevée de produit pur évidemment : le SDS est létal à 1,29 g/kg de poids humain
- En solution à faible dose, comme c'est le cas dans les préparations, c'est simplement un irritant de la peau et des yeux : laver abondamment à l'eau claire.
- Le rouge Congo est un puissant colorant des fibres textiles.

I.6.2 Généralités sur le Naphtol Blue Black (NBB)

Le Naphtol Blue Black (NBB) est un colorant acide appartenant à la famille des colorants azoïques. C'est une molécule complexe contenant à la fois des fonctions azoïques (N=N) et des groupes chromophores (C=C) et plusieurs groupements fonctionnels (azo, phénolique, aniline, naphthalène et sulfonates). Quelques propriétés chimiques et physiques du Naphtol Bleu Black sont présentées dans le **tableau 4**.

Tableau 4 : Propriétés chimiques et physiques du Naphtol Bleu Black

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	C ₂₂ H ₁₄ N ₆ Na ₂ O ₉ S ₂
Poids moléculaire (g/mol)	616,49
Famille	Colorant azoïques
Synonymes	Acid Black 1, Amido Black 10B, Buffalo Black NBR
Point de fusion (°C)	
Solubilité dans l'eau	30g/l à 20°C
Domaine d'utilisation (Utilité)	Textile, impression, produits détergents, enquêtes médicales.
Couleur	Bleu foncé à noir
Odeur	Inodore
Aspect	Poudre (Solide Noir)
λ_{max} (nm)	610-618

I.6.2.1 Sources du Naphtol Bleu Black dans l'environnement

Parallèlement au colorant Rouge Congo, le Bleu Noir Naphtol à cause de sa forte stabilité vis-à-vis de la lumière. Il est principalement utilisé pour l'impression directement sur des tissus faits de laines, également comme colorant sur le papier, l'aluminium, le savon, le bois, la fourrure, les produits de beauté, ou pour la production de l'encre (Tripathy et al., 2014).

Le Bleu Noir Naphtol est utilisé dans la recherche biochimique. Il est également utilisé dans les enquêtes médico-légales en vue de trouver du sang pour les empreintes digitales. Les protéines du sang sont colorées en bleu-noir (Pétrier et al., 1994). D'où leur présence dans l'environnement par voie des eaux usées (Sapan et al., 1999 ; Dalhatou, 2014 ; Ferkous, 2016).

I.6.2.2 Toxicité du Naphtol bleu black

Conjointement au Rouge Congo et à tous les colorants azoïques, le Naphtol bleu black est un colorant assez toxique, il est capable de produire des effets cancérigènes et mutagènes. Signalant que la toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl) (IARC, 1982 ; EPA, 1988).

I.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants dont laquelle nous avons bien marquer d'une part, que :

- Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels.
- Les colorants sont des molécules comportent deux groupements importants : chromophores qui sont responsables de produire la couleur et auxochromes qui permettent sa fixation (augmentent l'affinité du colorant vers les fibres).
- Le déversement de cette pollution est dû essentiellement aux activités humaines, leur présence dans l'eau, même à des quantités faible modifie sa saveur, sa couleur et son odeur la rendant impropre à la consommation voire toxique et posent des problèmes difficiles à résoudre, ils provoquent aussi des effets qui peuvent être de deux formes :

effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps.

D'autre part, nous avons indiqué que :

- Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés. Ces colorants constituent un groupe de composés caractérisés par une ou plusieurs liaisons azoïques ($R1-N=N-R2$) en association avec un ou plusieurs groupements aromatiques, ce qui les rend très stables et relativement peu biodégradables. Beaucoup d'études ont montré, d'autre part, des effets toxiques et/ou carcinogènes. En raison des effets mentionnés pour le Rouge Congo et le Naphtol Bleu Black, il est clair que ces colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement.
- Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

Références bibliographiques

- Abdelwahab, N. A., Helaly, F. M. 2017.** Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxy methylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50, 162-171.
- Ahmad, M. B., Soomro, U., Muqet, M., Ahmed, Z. 2021.** Adsorption of Indigo Carmine dye onto the surface-modified adsorbent prepared from municipal waste and simulation using deep neural network. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124433.
- Alves De Lima, R.O., Bazo, A.P., Favero Salvadori, D. M., Rech, C.M., De Palma Oliveira, D., Umbuzeiro, G. de A. 2007.** Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Res.*, 626, 53-60.
- Arnaud, P., Jamart, B., Bodiguel, J., Brosse, N. 2015.** Les cours de Paul Arnaud-Cours de Chimie organique-19e édition : Cours avec 350 questions et exercices corrigés. Dunod.
- Bauer, C., Jacques, P., Kalt, A. 2001.** Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(1), 87-92.
- Barka, N. 2008.** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- Benaissa, A. 2012.** Étude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle. Thèse Université Abou Bakr Balkaid, Tlemcen, Algérie, p 15-36.
- Bentahar, Y. 2016.** Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (Doctoral dissertation, COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019) ; Université Abdelmalek Essaâdi (Tétouan, Maroc)).
- Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A. 2017.** Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *Journal of environmental chemical engineering*, 5(6), 5921-5932.
- Bigelow, H. E., Robinson, D. B. 1955.** Azobenzene. *Org. Synth*, 3, 103.
- Brown, M. A., De Vito, S. C. 1993.** Predicting azo dye toxicity. *Critical reviews in environmental science and technology*, 23(3), 249-324.
- Capon, M., Courilleu, V., Valtte, C. 1999.** Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique. Nantes ISBN 2-9502444-2-4
- Chatterjee, S., Chatterjee, T., Woo, S.H., 2011.** Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* 166, 168–175.

- Chen, H., Wang, R. F., Cerniglia, C. E. 2004.** Molecular cloning, overexpression, purification, and characterization of an aerobic FMN-dependent azo reductase from *Enterococcus faecalis*. *Protein expression and purification*, 34(2), 302-310.
- Christie R. M. 2001.** *Colour chemistry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom, 205 pp.
- Dalhatou, S. 2014.** Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- Defosse R. 1991,** Colorants et pigments, Techniques d'ingénieur A 3233 P :2-3.
- Donzé J.J. 2006.** « Colorants textiles », Techniques de l'Ingénieur, K350, 6 p.
- Elisandra do Nascimento, G., Campos, N.F., Jose da Silva, J., Bezerra de Menezes Barbosa, C.M., Duarte, M.M.M.B., 2015.** Adsorption of anionic dyes from an aqueous solution by banana peel and green coconut mesocarp. *Desalin. Water Treat.* 1–6.
- EPA,** Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.
- Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Pétrier, C. 2017.** Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water : evidence of sulfate radical formation. *Ultrasonics sonochemistry*, 34, 580-587.
- Ganesh, R., Boardman, G. D., Michelsen, D. 1994.** Fate of azo dyes in sludges. *Water Research*, 28(6), 1367-1376.
- Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Herrmann, J. M. 2003.** Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 158(1), 27-36.
- Guivarch, E. Z. 2004.** Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée.
- Guivarch, E. Z, Oturan, M. A. 2004.** Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : Comment les détruire ? Application du procédé électro-Fenton. *L'Actualité chimique*, (277-78), 65-69.
- Guiza, S., Bagane, M. 2013.** Étude cinétique de l'adsorption du rouge de Congo sur une bentonite. *Revue des sciences de l'eau*, 26(1), 39-50.
- Hardin, I. R. 2007.** Chemical treatment of textile dye effluent A2 - Christie, R.M. In *Environmental Aspects of Textile Dyeing*, Woodhead Publishing: 2007; pp 191-211.

- Hunger, K. 2003.** Dyes, general survey. *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, Frankfurt, 1-10.
- IARC (International Agency for research on cancer). 1982.** Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29, Lyon, France.
- Kim, T. K., Son, Y. A., Lim, Y. J. 2005.** Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures. *Dyes and Pigments*, 67(3), 229-234.
- Liu, J., Wang, N., Zhang, H., Baeyens, J. 2019.** Adsorption of Congo red dye on Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of environmental management*, 238, 473-483.
- Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R. 2011.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.
- McKay, G., Ramprasad, G., Mowli, P. 1987.** Desorption and regeneration of dye colours from low cost materials. *Water Research*, 21 (3), 375-377.
- Mir, N. A., Khan, A., Umar, K., Muneer, M. 2013.** Photocatalytic study of a xanthene dye derivative, phloxine B in aqueous suspension of TiO₂: adsorption isotherm and decolourization kinetics. *Energy and Environment Focus*, 2(3), 208-216.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. S. 2018.** "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.
- O'Neill, C., Hawkes, F. R., Hawkes, D. L., Lourenço, N. D., Pinheiro, H. M., Delée, W. 1999.** Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation : a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 74(11), 1009-1018.
- Pandey, A., Singh, P., Iyengar, L. 2007.** Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International biodeterioration & biodegradation*, 59(2), 73-84.
- Petrier, C., Lamy, M. F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., Gondrexon, N. 1994.** Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions : comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *The Journal of Physical Chemistry*, 98(41), 10514-10520.
- Rafii, F., Hall, J. D., Cerniglia, C. E. 1997.** Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by clostridium species from the human intestinal tract. *Food and chemical Toxicology* 1997; 35: 897-901.
- Rehn L. (1895).** Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. *Arch. Klin Chir.*, 50, 588.
- Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A., Weber, J. V. 2000.** Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface. *Applied Surface Science*, 167(1-2), 51-58.

- Sapan, C. V., Lundblad, R. L., Price, N. C. 1999.** Colorimetric protein assay techniques. *Biotechnology and applied Biochemistry*, 29(2), 99-108.
- Shu, H.Y., Chang, M.C. 2005.** Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes, *Dyes and Pigments*, 65, pp. 25-31.
- Tripathy, N., Ahmad, R., Song, J. E., Ko, H. A., Hahn, Y. B., Khang, G. 2014.** Photocatalytic degradation of methyl orange dye by ZnO nanoneedle under UV irradiation. *Materials Letters*, 136, 171-174.
- Venkat, S., Vijay Babu, P. V, 2013.** Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 44, p81–88.
- Verma, C., Ebenso, E. E., Quraishi, M. A., Rhee, K. Y. 2021.** Phthalocyanine, naphthalocyanine and their derivatives as corrosion inhibitors: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116441.
- Witt, O. N. 1876.** Zur Kenntniss des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoff Verbindungen. *Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 9(1), 522–527.
- Wu, J., Wang, T. 2001.** Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water research*, 35(4), 1093-1099.
- Zollinger, D. P., Bulten, E., Christenhusz, A., Bos, M., Van Der Linden, W. E. 1987.** Computerized conductometric determination of stability constants of complexes of crown ethers with alkali metal salts and with neutral molecules in polar solvents. *Analytica chimica acta*, 198, 207-222.

Partie I: *Partie Bibliographique*

***Chapitre II:
Généralités sur le
procédé d'adsorption***

II.1 Introduction

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques l'une la plus favorable est le procédé d'adsorption. Le terme "adsorption" a été proposé pour la première fois au début du 20^{ème} siècle, en 1881 par le physicien allemand Heinrich Kayser ([Kayser, 1881](#) ; [Deliere, 2015](#)).

L'adsorption est considérée comme une des technologies de séparation les plus importantes, parce qu'elle fonctionne selon le principe de la séparation et la purification des gaz et des liquides. Cette séparation est due par attraction sur un solide poreux. Donc, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules se fixent sur la surface de l'adsorbant ([Degrément, 2005](#)). Le procédé d'adsorption est largement utilisé dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales dans le domaine du traitement des eaux et pharmaceutiques.

L'essentiel à retenir dans ce chapitre est la présentation de généralités sur le phénomène d'adsorption pour mieux définir l'importance et la capacité de ce processus, suivi par une étude théorique sur les différents propriétés et paramètres influençant une bonne adsorption. Également, nous nous sommes intéressés d'exposer une revue bibliographique concernant les études effectuées sur l'adsorption de deux colorants azoïques créent l'objectif de notre étude: le Rouge Congo (RC) et le Naphtol Blue Black (NBB) sur différents matériaux.

II.2 Définition du procédé d'adsorption

L'adsorption est le procédé le plus utilisé dans le traitement de l'eau. C'est un phénomène physico-chimique qui définit la propriété d'un matériau particulier (adsorbant) à fixer des ions ou des molécules (gaz, métaux, molécules organiques, etc.) à sa surface (adsorbat) de manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, des substances issues de la phase aqueuse ou gazeuse migrent vers la surface solide ([Degrément, 2005](#)). La technique repose à la fois sur ces propriétés d'interface et d'adsorbat ([Weber et al., 1991](#)). En général, l'adsorption est un phénomène exothermique qui accompagne le dégagement de chaleur et peut conduire à un échauffement des solides ([Kismir et al., 2011](#)).

Le phénomène inverse, dans lequel des molécules adsorbées sur une surface se séparent de la surface, notamment sous l'effet d'une augmentation de température ou d'une diminution de

pression, est appelé désorption. Ce phénomène peut être illustré à l'aide du schéma de la figure 8.

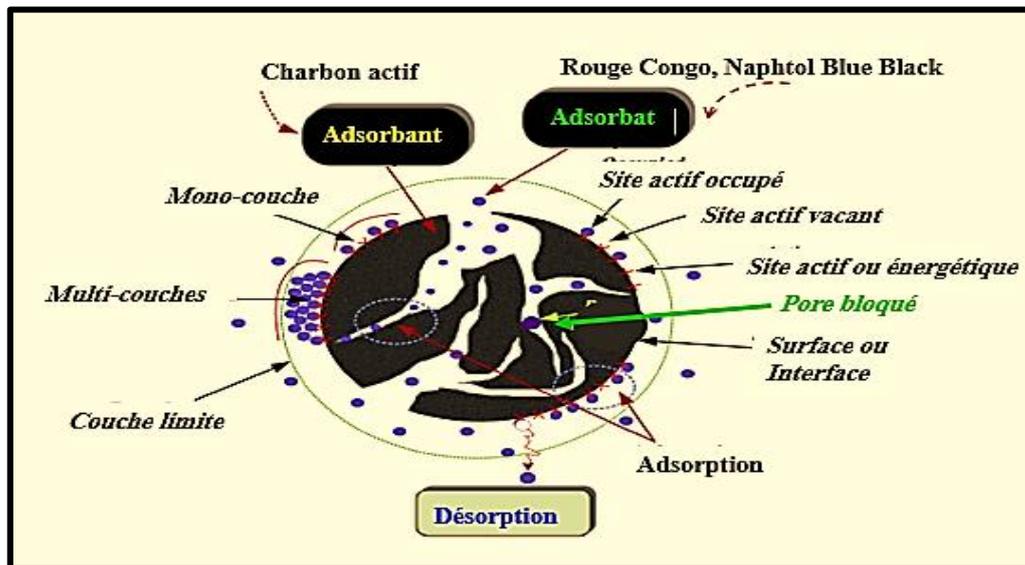


Figure 8: Quelques termes de base utilisés dans la technologie de l'adsorption (modifié à partir de Tran (Tran et al., 2017)).

II.3 Différents types d'adsorption

II.3.1 Adsorption physique (ou physisorption)

Lorsque l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant est de nature électrostatique, on parle de la physisorption. L'adsorption physique ou la physisorption est un phénomène courant dû aux forces de van der Waals qui se produit chaque fois qu'un gaz adsorbant (adsorbant) entre en contact avec la surface d'un solide (adsorbant) (pour les monocouches ou les couche macromolécules) et forment des liaisons faibles entre elles (liaisons hydrogène) et similaires à la liquéfaction (Thommes, 2014).

La physisorption est un processus qui se produit dans les systèmes gaz-solide ou gaz-liquide lorsque les conditions de température et de pression sont appropriées. De plus, ce processus physique se caractérise par sa rapidité et sa réversibilité (Moulay, 2004). La figure 9 montre un aperçu de l'adsorption physique des contaminants par le charbon actif.

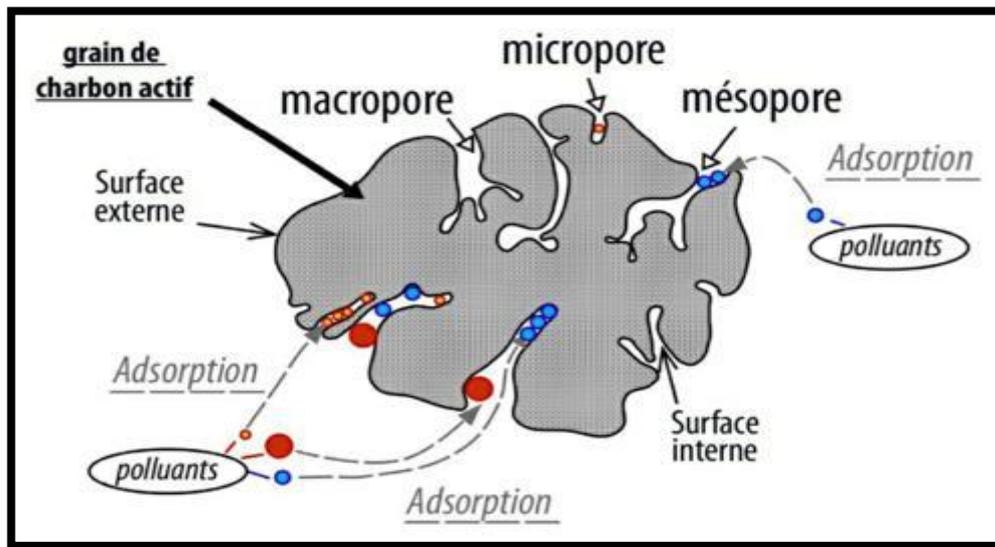


Figure 9 : Schéma de l'adsorption physique de polluants par un charbon actif (Crini et Morin, 2002).

II.3.2 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Contrairement à la physisorption, la chimisorption est généralement un phénomène irréversible. Une modification de la molécule d'adsorption est nécessaire. Ils ne peuvent pas s'accumuler en plusieurs monocouches car la présence de liaisons de valence entre les adsorbats et les adsorbants empêche la formation de multicouches (Creangă, 2007). Une ou plusieurs liaisons critiques, covalentes, ioniques ou métalliques, se forment au cours de cette réaction, entraînant une énergie élevée, supérieure à celle de van der Waals, et de petites distances entre l'adsorbant et l'adsorbat (Koller, 2005).

II.4 Facteurs influençant le processus d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption des substances sur les supports (Cooney, 1999 ; Masschelein, 1997 ; Crini et Morin, 2002). Dans les plus importants sont:

- ❖ Température : Affecte à la fois le taux d'adsorption et la concentration.
- ❖ pH de la solution : dépend principalement des interactions électrostatiques entre les ions présents dans la solution et la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution affecte la chimie aqueuse et les sites de liaison de surface du sorbant.

- ❖ Type de solvant, type de substance dissoute (adsorbat).
- ❖ Surface BET, la structure et la distribution de la taille des pores. Il est important de noter qu'il existe différents types de pores. Les plus courants sont les cylindres et les cônes en carbone minéral. Si le volume poreux est le même, le type conique est avantageux car, il peut adsorber simultanément les grosses et les petites molécules. La géométrie cylindrique est souvent inefficace lorsque de grosses molécules ou des particules colloïdales bloquent l'entrée des pores ([Crini et Morin, 2002](#)).
- ❖ Polarité, taille et solubilité des molécules adsorbées.
- ❖ La nature des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant.

II.5 Etapes d'adsorption

Le processus d'adsorption comprend quatre étapes au cours desquelles la transition de la phase liquide contenant l'adsorbat à la phase solide se produit. Tandis que, le soluté est retenu sur la surface de l'adsorbant ([Weber et Smith, 1987](#); [Cardot, 2002](#); [Cardot, 2010](#)). Ces étapes sont illustrées dans la **figure 10**, et bien expliqué dans le **tableau 5**.

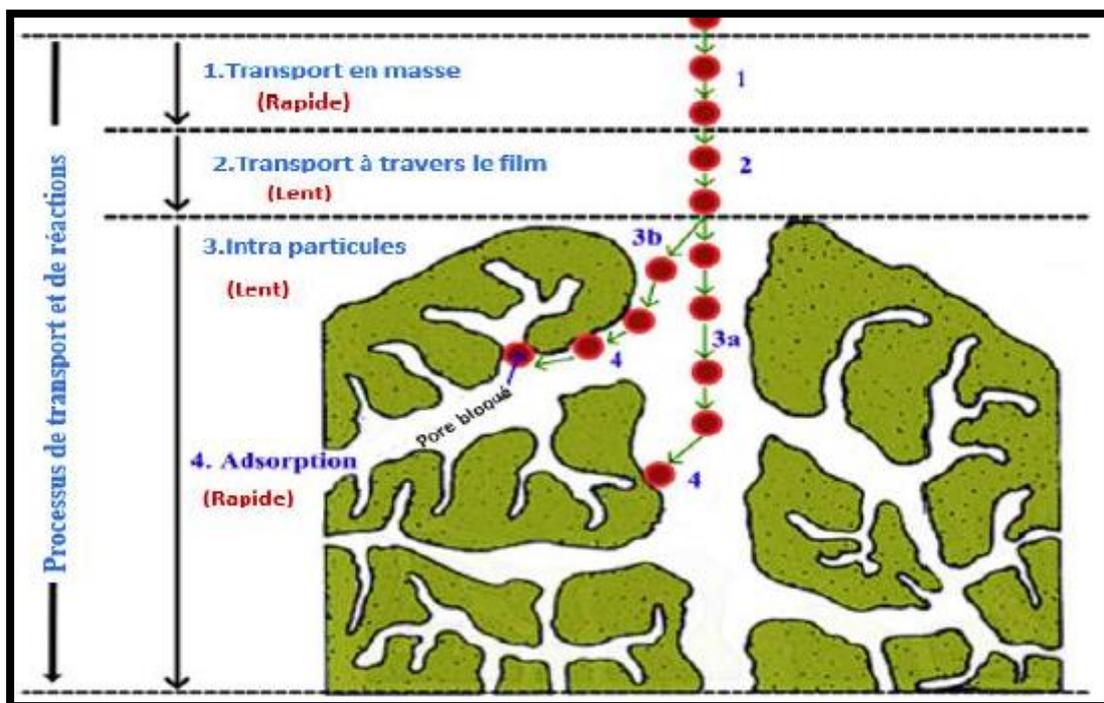


Figure 10 : Processus de transport d'un soluté pendant l'adsorption par un matériau poreux (Modifié par [Tran \(Tran et al., 2017\)](#), qui ont adapté avec la permission de American Chemical Society (cité par [Youcef, 2022](#)).

Tableau 5 : étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption (**Cardot, 2010**)

Etape 1	Transfert de la particule de la couche externe d'hydratation vers l'interne	Très rapide
Etape 2	Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains)	Rapide
Etape 3	Diffusion d'adsorbat à l'intérieur d'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration (transfert des particules dans la structure de la surface extérieure d'adsorbant vers les sites actifs).	Lente
Etape 4	Adsorption dans les micropores : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.	Très rapide

II.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption (formes non-linéaires)

La cinétique d'adsorption décrit le taux d'absorption des solutés en fonction du temps de contact d'adsorption, l'une des propriétés clés définissant l'efficacité d'adsorption. La cinétique d'adsorption fournit des informations importantes pour la conception des systèmes d'adsorption (**Munagapati et al., 2018**). Des modèles de pseudo-premier ordre (**Lagergren, 1898**), de pseudo-second ordre (**Ho et McKay, 1999**), d'Elovich (**Wu, 2009**) et de diffusion intraparticulaire (**Weber et al., 1963**) ont été utilisés pour étudier le mécanisme d'absorption. Ses modèles sont formulés dans le **tableau 6**.

Tableau 6 : les modèles appliqués de la cinétique d'adsorption

Modèles	Equations	Paramètres
Pseudo premier ordre	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$	K_1 : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-premier ordre (min^{-1}) Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) Q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
Pseudo second ordre	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$	k_2 : constante cinétique du pseudo seconde-ordre (g/mg.min)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha * \beta * t)$	α est le taux de sorption initial (m /g.min) β est la constante de désorption (g/mg), liée dans l'étendue de la couverture de surface et énergie d'activation pour la chimisorption.
Diffusion intra-particulaire	$Q_t = k_p t^{1/2} + C$	k_p : La constante de vitesse intra-particulaire en (mg/g $\text{min}^{1/2}$). Q_t : La quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

II.7 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont une des données prometteuses pour comprendre les mécanismes d'adsorption. Les isothermes les plus couramment utilisées pour les systèmes solide/liquide sont les isothermes de Langmuir et Freundlich (Sun et Meunier, 2003). L'équation de Langmuir a été choisie pour estimer la capacité maximale d'adsorption correspondant à une couverture monocouche complète de la surface de l'adsorbant. Le modèle de Freundlich a été choisi pour estimer la force d'adsorption du sorbate sur la surface de l'adsorbant. Par conséquent, afin de mieux comprendre les propriétés de l'équilibre adsorbant-adsorbant et de bien concevoir et dimensionner le processus d'adsorption, il est nécessaire de déterminer la capacité de l'adsorbant à adsorber sur les différents composants du mélange. La capacité d'adsorption est donnée par la relation (Masel, 1996) :

$$Q = \left(\frac{C_0 - C_t}{m} \right) \cdot V$$

Sachant que :

- Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).
- C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/L) à l'instant $t = 0$.
- C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption.
- V : Volume de la solution (L).
- m : Masse du support (g).

II.8 Classification des isothermes d'adsorption

Il est bien connu que les isothermes d'adsorption représentent la relation existante entre la quantité de soluté adsorbé et la concentration de soluté restant en solution après le phénomène d'adsorption. Ceci est représenté par des courbes obtenues à partir des essais effectués à température constante. La **figure 11** montre la classification des isothermes d'adsorption selon Giles ([Giles et al., 1960](#)).

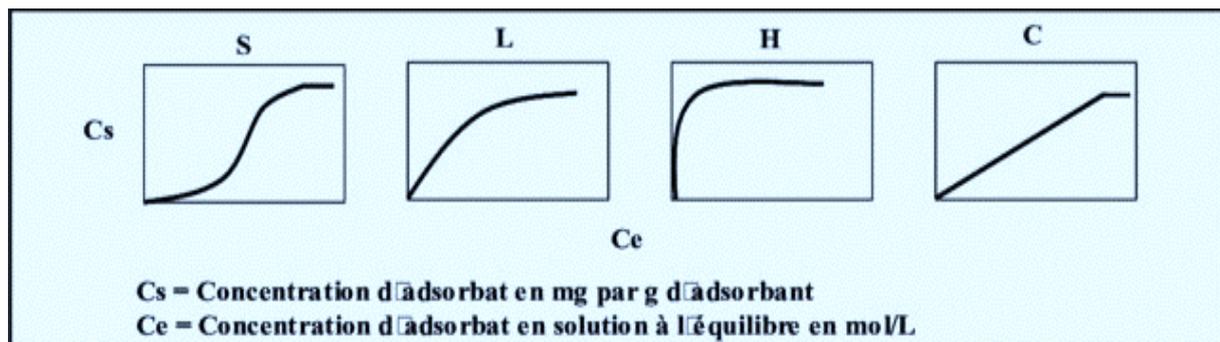


Figure 11 : classification des isothermes d'adsorption (selon [Giles et al., 1960](#))

1. Classe S (Sigmoïdale)

Ces courbes sont observées lorsque les molécules du soluté (adsorbant) sont liées au solide (adsorbant) par un seul groupe. Cette isotherme est caractérisée par l'adsorption de la première couche de soluté suivie d'une superposition de plusieurs couches supplémentaires.

2. Classe L (Langmuir)

Les isothermes de classe L ont une forme concave (figure 3) vers le bas correspondant à de faibles concentrations de solutés (adsorbats) en solution. Ce phénomène se produit lorsque la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible ou lorsque ces molécules sont orientées à plat, plutôt que verticalement.

3. Classe H (Haute affinité)

Les isothermes de classe H sont presque identiques aux isothermes de classe L. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a une très forte interaction entre les molécules du soluté. Elle se caractérise par la chimisorption des solutés.

4. Classe C (partition constante)

Les courbes de cette classe sont des lignes droites passant par zéro. Cela signifie que le nombre de sites vacants reste constant pendant l'adsorption. Si non, la répartition entre la solution et le substrat est constante jusqu'à un plateau.

II.9 Modèles théoriques de loi d'adsorption

Les données expérimentales sont souvent couronnées par des modèles mathématiques qui doivent représenter mieux les différentes isothermes expérimentales dans l'intervalle de concentration. Ainsi, différents modèles théoriques ont été utilisés pour décrire le processus d'adsorption ([Marsh et Rodriguez-Reinoso., 2006](#); [Bansal et Goyal., 2005](#); [Cooney, 1999](#); [Desjardins, 1997](#)). Outre les modèles les plus courants et les plus connus de Langmuir de 1918 et de Freundlich de 1926, nous pouvons également ajouter des modèles de Dubinin-Radushkevich, Redlich-Peterson et Sips. Les équations et les paramètres des Modèles d'isothermes d'adsorption de formes non linéaires dans le système individuel sont exprimés dans le **tableau 7**.

Il est important de signaler que dans notre travail (thèse) nous nous sommes intéressés par les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich.

Tableau 7 : les Modèles d'isothermes d'adsorption dans le système individuel

Modèle d'isotherme	Equation	Paramètres
Langmuir	$Q_e = (Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e)$	<p>K_L : constante d'équilibre d'adsorption (Langmuir)</p> <p>C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l)</p> <p>Q_m : la capacité maximum d'adsorption (mg/g)</p>
Freundlich	$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$	<p>Q_e : quantité d'impureté adsorbée à l'équilibre (mg/g)</p> <p>C_e : concentration résiduelle de l'adsorbât à l'équilibre (mg/l)</p> <p>K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant</p>
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_{max} e^{-K_{DR} \xi^2}$ $E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}}$	<p>ϵ : Le potentiel de Polanyi, qui est égal à : $\epsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$</p> <p>$R$: La constante des gaz parfaits (8.3145 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;</p> <p>T : La température absolue en Kelvin (K) = $T(^{\circ}C) + 273.15$</p>
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta}}$	<p>K_{RP} (L/g) et a_{RP} (mg/L)-β sont les constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson. β est l'exposant sans dimension de Redlich-Peterson et doit être compris entre 0 et 1</p>
Sips	$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}}$	<p>K_s (L/mg) $1/n_s$ est la constante d'équilibre de Sips.</p> <p>q_s (mg/g) capacité maximale d'adsorption de Sips</p> <p>n_s représente l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant.</p>

II.10 Charbon actif

II.10.1 Historique d'utilisation du charbon actif

L'utilisation du charbon actif en technologie de l'environnement remonte à l'Antiquité car il permet d'éliminer les composés organiques et inorganiques des effluents aqueux et gazeux. Pendant 2000 ans, il était connu par des médecins égyptiens pour le traitement de l'eau. Leur première application en 1773 est utilisée pour la purification des gaz. Il a été commercialisé en Angleterre au début du XIXe siècle et utilisé dans l'industrie du raffinage du sucre (principalement pour décolorer le sucre). Il est utilisé dans le traitement de l'eau depuis les années 1930 pour améliorer le goût de l'eau et éliminer les odeurs désagréables. A cette époque, seul le charbon actif en poudre était disponible. Le charbon actif granulaire a été utilisé dans les masques à gaz pendant la Première Guerre mondiale (Lu, 2005).

II.10.2 Définition du charbon actif

Le charbon actif est le premier adsorbant utilisé pendant des siècles. La production commerciale de charbon actif est estimée à 400 000 t.an⁻¹. Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement d'une matière carbonée d'aspect noir et poreux (Lu, 2005). Cette porosité, ainsi que la chimie de surface et la structure du charbon, influencent grandement l'utilisation du charbon actif dans les procédés d'adsorption (Atheba et al., 2014). Le charbon actif est obtenu à partir de différents types de matières premières ou de composés organiques tels que : anthracite (Castello et al., 2001), bois (Barkauskas et al., 2004), lignine (Hayashi et al., 2000), mélasse (Legrouri et al., 2005), bagasse, coques de noix de coco (Jaguaribe et al., 2005), coques d'amandes (Iniesta et al., 2001), grignons (Barçaoui et al., 2001), graines d'olive (El-sheikh et al., 2004), graines de dattes (Girgis et al., 2002), polymères (Yue et al., 2002; Yamashita et al., 2001), grains de café (Baquero et al., 2003)..

II.10.3 Texture du charbon actif

Les propriétés qui caractérisent la texture du charbon actif comprennent sa surface spécifique et sa structure poreuse. Ils sont indispensables pour déterminer les capacités et la cinétique d'adsorption. Selon la classification proposée par Dubinin (1978) et l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC, 1987), il existe trois types de pores. La figure 12 est une

micrographie électronique à balayage de la structure du charbon actif. Le **tableau 8** présente une classification des différents pores du charbon actif.

Tableau 8: Classification des différents pores selon **IUPAC (1987)** et **Dubinin (1978)**

Pores	Diamètre (nm)	Volume poreux (cm ³ /g)	Surface m ² /g
macropores	Supérieur à 50	0,2 - 0,8	0,5 à 2
mésopores	Comprise entre 2-50	0,02 - 0,1	25 à 75 (5 %)
micropores	Inférieur à 2	0,2 - 0,6	475 à 1425 (95%)

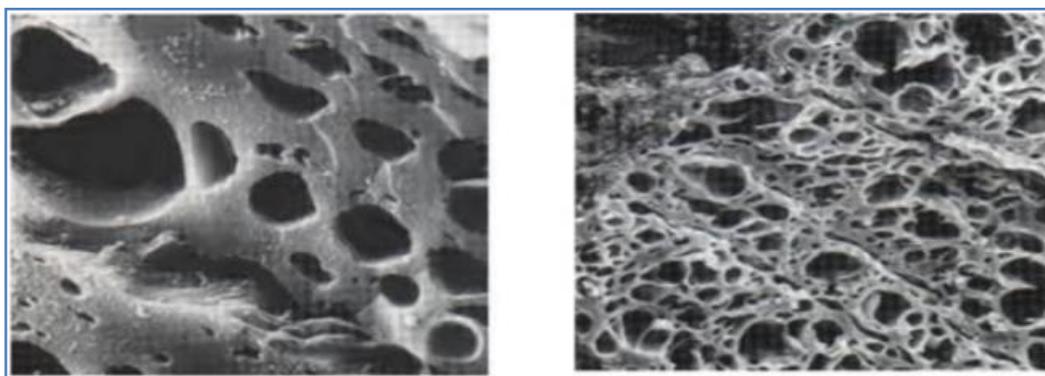


Figure 12: Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif (Stoeckli, 1990)

II.10.4 Différents types du charbon actif (Degrément, 2005)

Le charbon actif (CAC) se présente sous deux formes : le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif granulaire (CAG). La classification est généralement basée sur la taille et la forme des particules de carbone.

II.10.4.1 Le charbon actif en poudre CAP

Le charbon actif en poudre se présente sous forme de particules entre 10 et 50 μm . Il est souvent utilisé dans le traitement et la purification de l'eau. Il est introduit dans l'eau sous forme de suspension épaisse, introduit en continu dans les stations de traitements d'eaux potables avec le flocculant puis extrait de l'eau avec la boue.

II.10.4.2 Le charbon actif en grains CAG

Les CAG sont de forme irrégulière et leur taille varie de 0,2 à 3 mm. Il est principalement utilisé sous la forme d'un lit filtrant à travers lequel l'eau à traiter passe pour éliminer les contaminants microbiens et les matières organiques de l'eau. L'eau débarrassée des contaminants rencontre des fractions de charbon actif de moins en moins saturées et devient ainsi de plus en plus active. La surface de CAG est estimée entre 600 et 2500 m²/g (Degrément, 2005).

II.11 Revue bibliographique sur l'adsorption du RC et le NBB

Ces dernières années, le traitement des eaux usées contenant des colorants a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs, qui concluent que l'adsorption reste la méthode de traitement la plus efficace et la plus utilisée pour l'élimination des colorants. Dans cette étape, on va faire un synthèse de différents travaux qui ont été réalisées sur l'adsorption de deux colorants azoïques, le Rouge Congo (RC) et le Bleu Noir Naphtol (NBB), sur divers matériaux.

II.11.1 Revue bibliographique sur l'adsorption du Rouge Congo

Munagapatia et al., (2018) ont utilisé les pelures de bananes comme charbon actif en poudre (PBP) dont le but était d'éliminer le Rouge Congo (RC) et le Black Reactif 5 (BR25). Les résultats de cette étude ont montré que les pelures de bananes (PBP) en poudre est un adsorbant très efficace dans l'élimination du RB5 en comparaison avec le RC. L'adsorption de BR25 s'est produite très rapidement avec un temps d'équilibre de 60 min. Les études cinétiques ont démontré que le mécanisme d'adsorption du BR5 et du RC suivait le modèle de pseudo-second ordre. Dans la gamme de pH allant de 3.0 à 10.0, les résultats obtenus ont bien marqué qu'à pH la capacité d'adsorption maximale est de 326.9 et 146.7 mg/g pour le BR5 et le RC respectivement. Les données d'équilibre d'adsorption ont été mieux décrites par le modèle isothermique de Langmuir que celui de Freundlich, car il a révélé que R² était plus élevé et les valeurs de chi carré (χ^2) étaient plus faibles. Dans cette étude, **Munagapatia et al**, ont bien marqué que la capacité d'adsorption en monocouche de PBP pour BR5 et RC s'est avérée être de 49,2 et 164,6 mg/g, respectivement. Ceci a indiqué que le PBP élimine une quantité trois fois plus importante de RC que du BR5.

Les travaux de **Wu et al., (2019)** sur l'élimination du Rouge Congo (RC) et du Vert de malachite (VM) sur un biochar préparé à base des pelures de litchi, (Petit fruit, à peau marron et dure, à chair blanche parfumée, d'un arbuste originaire d'Extrême-Orient) par un simple traitement hydrothermique, (Calciné à 850 °C après une carbonisation hydrothermique (HPL850)). Ces chercheurs ont bien montré qu'avec HPL850, la capacité maximale d'adsorption pour le RC et le VM est de 404.4 et 2468 mg/g respectivement. Ces chercheurs ont bien suggérés que le biochar préparé est un performant et un excellent adsorbant. Avec VM, le taux d'élimination a augmenté de 46% à 98 % dans la gamme du pH allant de 2 à 8. Tandis que, l'élimination du RC par HPL850 a montré une tendance opposée. A pH inférieur à 2,00, la surface du HPL850 présente une charge positive qui est favorable à l'adsorption du RC par attraction électrostatique. Ces chercheurs ont conclu d'une part, que les conditions neutres et alcalines étaient favorables à l'adsorption du VM, (cationique) par le HPL850. D'autre part, lorsque le pH de la solution > p_{Hpzc}, du biochar les charges négatives sont prédominants, ce qui a favorisé l'adsorption des colorants cationiques. Dans cette étude le modèle de la cinétique d'Elovich et le modèle de Freundlich étaient plus appropriés pour décrire le processus d'adsorption de RC et de VM.

Raj et al., (2019) ont tenté de décolorer les eaux usées de la teinture contenant le Rouge Congo par utilisation du coke de pétrole brut (CPB) et du coke de pétrole activé (CPA) en tant qu'adsorbants. Sachant que, le coke de pétrole contient 90% de carbone et peut être utilisé comme adsorbant dans le but de décolorer les eaux usées colorées. Différents paramètres fonctionnelles ont été testés tels que la concentration initiale du colorant, la dose de l'adsorbant, le pH et la température sur l'élimination du colorant rouge Congo. Les résultats enregistrés par ces chercheurs ont bien indiqué que le CPB a une efficacité d'élimination de la couleur plus élevée que le CPA. À faible pH, la surface du colorant RC est chargée négativement et attire la surface du CPB et du CPA, d'où l'élimination est maximale du colorant à faible pH. Ces auteurs ont marqué que, le processus d'adsorption suit la cinétique de pseudo second ordre et l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les données sont ajustées bien avec un coefficient de corrélation de 0,999.

En vue de donner une évaluation globale sur les performances d'adsorption **Yu et al., (2019)** ont testé un charbon actif dérivé du maïs (CADM). Ce charbon a subi une activation chimique par le NaOH. Il est caractérisé par une surface élevée et une structure poreuse. D'après Yu et ces co-auteurs, ce charbon a également une excellente performance d'adsorption sur des

colorants, tels que le Rouge Congo (RC), le Bleu de méthylène (BM), méthyle orange de (MO) et Rhodamine B (RhB). Suite à leur performance supérieure à l'adsorption sur les colorants organiques, ouvre son application potentielle dans la purification des eaux usées de teinture. Les résultats de ces auteurs ont indiqué que le CADM a une meilleure d'adsorption pour le RhB avec une capacité d'adsorption élevée de 1996 mg/g accompagné un taux d'élimination de 99,82%. La capacité d'adsorption et le taux d'élimination de RC, BM et MO par CADM étaient respectivement de 1968, 1352, 969 mg/g/ et 98.40, 67.57, 48.47%. Il est important de signaler, que Yu et ces co-auteurs, ont enregistré dans leurs présente recherche que, le test du potentiel zêta montre que la surface des CADM est chargée négativement, de sorte que l'adsorption en surface peut se produire par interaction électrostatique avec les molécules de colorant chargées positivement. Le RhB et le BM sont des colorants cationiques qui facilitent l'adsorption par attraction électrostatique. Tandis que, le RC et le MO sont des colorants anioniques, et leur adsorption sur les CADM est freinée par la répulsion électrostatique. En outre, les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface des CADMs facilitent la formation de liaisons hydrogène avec les molécules de colorant et favorisent l'adsorption. Ainsi, la contribution de l'adsorption en surface et de l'adsorption dans les pores entraîne une capacité d'adsorption plus élevée pour le RhB sur CADM⁻⁴ (activé chimiquement à un rapport molaire 4/1). La capacité d'adsorption de RhB sur CADM⁻⁴ a augmenté lentement lorsque le pH passe de 2 à 8, puis elle a commencé à diminuer légèrement avec les augmentations ultérieures du pH. Le modèle pseudo-second ordre était plus approprié pour l'adsorption du RhB sur les CADM⁻⁴. De même, le modèle de Langmuir est très bien adapté pour décrire les données des isothermes, et que le CADM-4 à une capacité d'adsorption du RhB de 6878 mg/g à 293 K.

Dans ce travail, [Wekoye et al., \(2020\)](#) ont étudié un bio-adsorbant à base de déchets agricoles du chou comme charbon actif en poudre (DACP) sur l'élimination d'un colorant nocive le Rouge Congo. Ces chercheurs ont suggéré que l'élimination du RC sur DACP a été étudiée avec succès. Leurs résultats expérimentaux ont montré que le taux d'adsorption augmente avec l'augmentation du poids de l'adsorbant, la concentration de colorant, le pH et la diminution de la taille des particules. L'équilibre d'adsorption a été atteint en 3 heures avec une efficacité allant jusqu'à 91% à l'équilibre. Les modèles de Langmuir, d'Elovich et le cinétique pseudo-second ordre se sont bien adaptés aux données expérimentales. Les résultats ont montré que le DACP est un biomatériau efficace, écologique, bio-renouvelable et abordable pour l'élimination des colorants des effluents industriels.

Les travaux de [Li et al., \(2020\)](#) ont été réalisés sur deux nouveaux adsorbants préparés à partir de déchets d'ashitaba AWAC (Ashitaba Waste Activated Carbon) et d'une coquille de noix WSAC (Walnut Shell Activated Carbon) dans le but est d'étudier le mécanisme d'adsorption des deux colorants Rouge Congo (RC) et bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. Les résultats des données expérimentales ont montré que les deux adsorbants sont efficaces pour l'élimination des deux adsorbats, et que l'adsorbant AWAC est le meilleur sur élimination du RC. De même, ils ont démontré que les capacités d'adsorption estimées sont dans le même ordre de grandeur bien que les deux colorants présentent des structures chimiques différentes. En fait, la capacité d'adsorption du colorant varie de 289.25 à 381.88, 314.19 à 400.11, 345.17 à 632.13 et 281.45 à 442.56 mg/g pour BM sur AWAC, BM WSAC, RC-AWAC et RC-WSAC, respectivement. Ils ont justifié leurs résultats par le fait que les deux adsorbants ont des affinités similaires pour fixer ces deux colorants sur leurs surfaces. De plus, il était possible que les molécules de colorants BM et RC aient inter-réagi avec le même type de groupes fonctionnels sur les surfaces des adsorbants. Bien que la capacité d'adsorption du WSAC sur le RC était plus élevée que celles trouvées sur BM. Cette différence dans la performance de l'adsorbant pourrait être associée à de fortes interactions entre le colorant RC et les groupes fonctionnels du WSAC.

L'objectif d'une étude réalisée par [Legwegbe et al., \(2020\)](#) sur l'adsorption des colorants cationiques, le Rouge Congo (RC) et le Jaune de cuve 4 (YC4) par utilisation des adsorbants préparés à partir de graines de *Dacryodes edulis* (poire africaine) (DES) activées par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et du chlorure de sodium (NaCl). Ils ont montré que le charbon de *Dacryodes edulis* activé par H_3PO_4 (ADES) a donné des meilleurs résultats que le charbon de *Dacryodes edulis* activé par NaCl (SDES), ce qui implique que le H_3PO_4 a augmenté la porosité et la surface du DES par rapport au NaCl. Une élimination maximale des colorants de 99.59, 96.88, 99.70 et 98.99% a été obtenue pour les procédés YC4/ADES, YC4/SDES, RC /ADES et RC /SDES, respectivement. L'augmentation de la taille de l'adsorbant de 0,30 à 1,50 mm a diminué le pourcentage d'absorption de l'YC4 et du RC. Le pH optimal de l'élimination de l'YC4 et du RC après un temps d'équilibre de 60 minutes est obtenu pour un pH égal à 2. Ceci est due à ce que la charge nette de surface de l'ADES et du SDES est devenue plus positive à pH 2, ce qui a amélioré l'élimination de l'YC4 et du RC par attraction électrostatique. L'ADES a donné les meilleurs résultats pour l'élimination du l'YC4 et du RC. L'efficacité maximale a été atteinte à une concentration initiale d'adsorbat de 100 mg/L. Dans cette étude, le modèle de Freundlich était efficace pour la description des processus YC4/SDES et RC/SDES. De même,

les données de la cinétique d'adsorption pour tous les essais sont révélées plus conformes au modèle du pseudo-second ordre que les autres modèles.

Benammar et al., (2021), cette recherche a pour but de donner une contribution à la connaissance du pouvoir adsorbant sur un charbon actif en poudre (commercial) et son application dans l'élimination par adsorption d'un colorant azoïque très souvent appliqué dans l'industrie textile le Rouge Congo (RC) sur charbon actif en poudre (CAP) et de tester l'efficacité de ce procédé. Les essais ont montré que, le suivi de l'évolution des rendements d'élimination de colorant RC a enregistré que, le rendement optimal est obtenu pour le charbon actif en poudre est de 88.64%. Cet optimum est obtenu pour un temps d'équilibre de 120 minutes. Le procédé est plus efficace à pH acide. Pour la variation de la teneur initiale du colorant, la décoloration est maximale pour les faibles concentrations du colorant. Néanmoins, la variation de la masse du charbon actif en poudre a enregistré que l'élimination optimale du colorant est pour 1 g du charbon. L'application du modèle des isothermes de Langmuir a bien prouvé que la rétention du colorant Rouge Congo a obéi bien au phénomène d'adsorption. Le modèle isotherme de Langmuir correspond à la formation d'une adsorption en monocouche entre le Rouge Congo sur la surface du CAP.

II.11.2 Revue bibliographique sur l'adsorption du Naphtol Blue Black

Karthika et al., (2018) ont préparé un adsorbant à l'aide des déchets du Sagou DS pour éliminer le bleu noir de Naphtol (NBB), par d'adsorption d'une solution aqueuse. Le temps d'équilibre obtenu a été 50 minutes accompagné par un rendement d'élimination de 78,3%. Le processus d'adsorption a suivi une cinétique de pseudo seconde ordre et que les données expérimentales s'inséraient dans le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber-Morris avec $R^2=0.9953$. L'effet de la variation de la concentration initiale du colorant est étudié avec une dose de déchets du Sagou activés (DSA) de 20 g/L a enregistré une décoloration qui suit une tendance décroissante avec l'augmentation de la concentration initiale du BNN. Les auteurs ont marqué que ce phénomène peut être dû à la formation d'une monocouche de colorants à la surface de DSA empêche la formation d'une couche supplémentaire. L'adsorption a augmenté avec la diminution du pH de la solution. Les données d'équilibre ont été mieux ajustées par le modèle de Langmuir que les autres modèles d'isothermes.

Kaur et al., (2019) ont étudié l'efficacité du charbon actif fabriqué à partir de tiges de Ricins communis (CRC) pour l'élimination du noir amido 10B (NA 10B). Les résultats ont indiqué

que la cinétique d'adsorption est très rapide l'optimum est obtenu au bout de 50 minutes. La cinétique est obéie au pseudo second ordre. Le pourcentage d'élimination a subi une diminution de 98,40 à 86,93 % pour des concentrations comprises entre 25 et 150 mg/L. Le pH optimal d'adsorption du NA 10B sur CRC est de 1.0. Le modèle isothermique de Langmuir a été le mieux adapté aux données expérimentales avec une capacité d'adsorption maximale de 7,12 mg/g.

La recherche de [Rahmayanti et al., \(2020\)](#) sur l'adsorption-désorption des colorants industriels Bleu Noir de Naphtol (BNN) sur l'acide humique modifié par la magnétite. Cette étude a montré dans un premier temps que l'acide humique modifié magnétiquement (HA-Fe₃O₄) peut être utilisé comme adsorbant pour les colorants se trouvent dans les déchets liquides de l'industrie du batik (bleu-noir naphtol). Dans un deuxième temps, l'étude de l'isotherme d'adsorption a montré que l'adsorption BNN sur HA-Fe₃O₄ suit le modèle d'isotherme de Langmuir avec une capacité d'adsorption (q_{max}) = 0,00241 mol/g. L'étude de la désorption a montré que le BNN ne réussit pas à se désorber suffisamment le HA-Fe₃O₄. L'efficacité de la désorption par utilisation des agents de désorption à base d'eau distillée et d'acide chlorhydrique (0.058% HCl à 1M) est de 5.86%.

[Astuti et al., \(2020\)](#) ont Préparé un charbon actif à partir de zeste de manioc par activation à l'acide phosphorique (H₃PO₄) pour éliminer le bleu de noir de naphtol (NBB). Ces auteurs ont testé différents pourcentages d'acide sulfurique (40, 50 et 60%). L'élimination importante à 99.7% NBB est obtenue par utilisation de H₃PO₄ 60%. Ces auteurs ont bien signé que le charbon actif (CA) a été préparé et activé avec succès. La condition optimale s'est produite à pH = 3 et le temps d'équilibre a été atteint après 180 min. L'adsorption du colorant a été augmentée de 94.8 à 97.6% avec l'augmentation de la concentration de colorant. L'isotherme de Freundlich était plus appropriée aux données d'équilibre que l'isotherme de Langmuir.

[Benammar et al., \(2021\)](#) parallèlement aux travaux qui nous avons réalisé sur le Rouge Congo et dans le même objectif les résultats que nous avons obtenus avec le bleu noir de naphtol à bien enregistrés une adsorption assez rapide de 45 minutes de contact est une rétention de 73.33%, Un fort pourcentage d'élimination a été observé (>80%) à pH = 2. Le milieu acide était favorable au processus d'adsorption du le bleu noir de Naphtol et du RC. Le processus d'adsorption suit la cinétique de pseudo second ordre, et que le modèle d'isotherme de Langmuir (R^2_{adj} 0.993) est le plus adapté comparé à la valeur de R^2 adj de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich.

II.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé à donner un état de connaissances sur le phénomène d'adsorption qui est aujourd'hui une technique bien éprouvée.

De nombreux outils pour modéliser avec précision les cinétiques ainsi que les isothermes d'équilibres. L'influence de paramètres opératoires est également intégrable dans les réflexions sur l'utilisation de la technique d'adsorption.

Pour l'élimination des colorants dans les solutions aqueuses par adsorption comme notre cas d'étude, sur différents matériaux solides, le charbon actif est révélé être l'un des matériaux très efficace, qui a fait l'objet de beaucoup de travaux récents.

Et l'avenir conduira sans doute au développement de nouveaux adsorbants, encore plus sélectifs, plus facilement régénérables et à moindre coût.

Nous avons également présenté à la fin de ce chapitre, un résumé sur diverses études récentes qui ont été effectués sur l'adsorption de deux colorants azoïques le Rouge Congo et le Bleu noir de naphthol qui feront l'objectif principal de notre étude.

Références bibliographiques

- Astuti, W., Hidayah, M., Fitriana, L., Mahardhika, M. A., Irchamsyah, E. F. 2020.** "Preparation of activated carbon from cassava peel by microwave-induced H₃PO₄ activation for naphthol blue-black removal." AIP Conference Proceedings 2243. W. Astuti, M. Hidayah, L. Fitriana, M. A. Mahardhika, and E. F. Irchamsyah.
- Atheba, P., Gbassi, G. K., Dongui, B., Bamba, D., Yolou, F. S., Trokourey, A. 2014.** "Études de la porosité, de la surface spécifique et des fonctions de surface de charbons actifs préparés après carbonisation artisanale des coques de noix de coco." Les technologies de laboratoire 8.
- Bansal, R. C., Goyal, M. 2005.** Activated Carbon Adsorption. 1^{ère} Ed. 520p
- Baquero, M. C., Giraldo, L., Moreno, J. C., Garcia, F. S., Alonso, A. M., Tascon, J. M. D. 2003.** "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid." Analytical and Applied Pyrolysis 70: 779-784.
- Barçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan Tan Luu, R., Maldonado-Hodar, F. J., Rivera-Utrilla, J. Moreno-Castilla, C. 2001.** "Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes." carbon 39: 425-432.
- Barkauskas, J., Tautkus, S., Kareiva, A. 2004.** "Residual content of inorganic ions in activated carbons prepared from wood." Analytical and applied pyrolysis 71: 201-212.
- Benammar, H. S., Guergazi, S., Youcef, S., Youcef, L. 2021.** "Removal of Congo red and Naphthol blue black dyes from aqueous solution by adsorption on activated carbon. Characterization, kinetic and equilibrium in nonlinear models studies." Desalination and Water Treatment 221: 396-405.
- Cardot, C. 2002.** Les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus, Génie de l'environnement, Ed ellipses.
- Cardot, C. 2010.** "Génie de l'environnement, Les traitements de l'eau pour l'ingénieur, Procédés physico-chimiques et biologiques, Cours et problèmes résolus". 2^{ème} Ed. Ellipses.
- Castello, D. L., Rodenas, M. A. L., Amoros, D. C., Solono, A. L. 2001.** "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite I. Activation by KOH." carbon 39: 741-749.
- Chen, B., Hui, C. W., Mckay, G. 2001.** "Film-pore diffusion modeling for the sorption of metal ions from aqueous effluents onto peat." Water Resources 35: 3345-3356.
- Cooney, A. 1999.** Reflection demystified: answering some common questions. British Journal of Nursing, 8(22), 1530–1534.

- Creanga, C. M. 2007.** "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique." thèse de doctorat, Toulouse.
- Crini, G., Morin, N., Rouland, J. C., Janus, L., Morcellet, M., Bertini, S. 2002.** "Adsorption de béta-naphtol sur des gels de cyclodextrine carboxyméthylcellulose réticulés." *European Polymer Journal* 38 : 1095-1103.
- Degrément, S. A. 2005.** Mémento technique de l'eau. 10^{ème} Ed. *Degrémont-Suez. Rueil-Malmaison*, 1718p.
- Deliere, L. 2015.** " Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent." thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon I.
- Desjardins R. 1997.** Le traitement des eaux, 2^{ème} édition. Revue et améliorée, Ecole Polytechnique de Montréal.
- Dubin, M., et NS, P. 1978.** Structure poreuse des charbons adsorbants et adsorbabilité des gaz et vapeurs. I. Adsorption d'équilibre du krypton et du xenon par des charbons actifs ayant une structure microporeuse différente.
- El-sheikh, A. H. Newman, A. P, Al-Daffae. H. K, Phull. S, Cresswell. 2004.** "Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques." *analytical and applied pyrolysis* 71: 151-164.
- Giles, C. H., Mac Ewan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith. 1960.** "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids." *Chemical Society* 56: 3973-3993.
- Girgis, B. S, El-Hendawy, A. A. 2002.** "Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid." *Microporous and Mesoporous Materials* 52.
- Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K., Watkinson, A. P. 2000.** "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation." *carbon* 38: 1873-1878.
- Ho, Y. S., McKay, G. 1999.** "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34: 451-465.

- Hsu, L. Y., Teng, Y. 2000.** "Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal." *Fuel Processing Technology* 64: 155-166.
- Iniesta, E., Sanchez, F., Garcia, A. N., Marcilla, A. 2001.** "Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells." *Analytical and applied pyrolysis* 58: 967-981.
- IUPAC. 1987.** "International Union of Pure and Applied Chemistry." 603.
- Jaguaribe, E. F., Medeiros, L. L., Barreto, M. C. S., Araujo, L. P. 2005.** "The performance of activated carbons from sugarcane bagasse, babassu, and coconut shells in removing residual chlorine." *Chemical engineering* 22: 41-47.
- Karthika, M., Vasuki, M. 2018.** "Adsorptive Removal of Synthetic Dye Effluent Using Sago Waste as Low-cost adsorbent." *International Journal of waste resources* 8.
- Kaur, R., Kaur, H. 2019.** "Adsorptive Removal of Amido Black 10B from Aqueous Solution using Stem Carbon of *Ricinus communis* as Adsorbent." *Assian journal of chemistry* 31: 1071-1076.
- Kayser, H. 1881.** "Wiedl Ann." 14: 451.
- Kismir, Y., Aroguz, A. Z. 2011.** "Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud." *chemical engineering* 172: 199-206.
- Koller, E. 2005.** "Aide-mémoire Génie chimique." 2^{ème} Ed. DUNOD.
- Lagergren, S. 1898.** "about the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kongl. Vetensk. Acad. Handl." 24: 1-39.
- Legrouri, K., Khouya, E., Ezzine, M., Hannache, H., Denoyel, R., Pallier, R., Naslain, R. 2005.** "Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid." *Hazardous Materials* 118: 259-263.
- Lgwegbe, A. A., Onukwuli, O. D., Lghalo, J. O., Okoye, P. U. 2020.** "Adsorption of Cationic Dyes on *Dacryodes edulis* Seeds Activated Carbon Modified Using Phosphoric Acid and Sodium Chloride." *Environmental Processes*.
- Li, Z., Hanafy, H., Zhanga, L., Sellaouid, L., Nettoe, M. S. 2020.** "Adsorption of congo red and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations." *Chemical Engineering* 388.

- Lu, J. 2005.** "A comparative study on activated carbon, synthèse technique."
- Manugapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. 2018.** "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148: 601-607.
- Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F. 2006.** *Activated Carbon*. 1ère Ed. Elsevier Science & Technology Books. 536p.
- Masel, R. I. 1996.** *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, New York: Wiley Interscience, 818p.
- Masschelein, W. J. 1997.** *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*. CEBEDOC Lavoisier-Tec & Doc. 693 p.
- Sun, L. M., Meunier, F. 2003.** *Adsorption. Aspects théoriques*. *Techniques de L'ingénieur*, 2, 1-20
- Moulay, R. B. 2004.** "Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois." thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy-I.
- Rahmayanti, M., Yunita, E., Putri, N. F. Y. 2020.** "Study of Adsorption-Desorption on Batik Industrial Dyes (Naphthol Blue Black) on Magnetite Modified Humic Acid (HA-Fe₃O₄)."
Journal of Scientific and Applied Chemistry 244-248.
- Raj, R. A., Manimozhi, V., Saravanathamizhan, R. 2019.** "Adsorption studies on removal of Congo red dye from aqueous solution using petroleum coke." *Petroleum Science and Technology*.
- Ro'denas, L. M. A., Castello, D. L., Amoro's, C. D., Solano, L. A. 2001.** "Preparation of activated carbons from Spanish anthracite II. Activation by NaOH." *carbon* 39: 751-759.
- Stoeckli, H. F. 1990.** "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art." *carbon* 28: 1-6.
- Thommes, M., Cychoz, K. A. 2014.** "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges." *Adsorption* 20: 233-250.
- Tran H.N., You S.-J., Hosseini-Bandegharai A., Chao H.-P. 2017.** Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.* 120:88–116.
- Weber, W. J., Morris, J. C. 1963.** "Kinetics of adsorption on carbon, from solution." the *Sanitary Engineering Division* 89: 31-60.

- Weber, W. J., Paul, M., Katz, L. E. 1991.** "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport." *Water Resources* 25: 499-528.
- Weber, W. J., Smith, E. H. 1987.** "Sorption and design models for adsorption processes." *Environmental Science and Technology* 21: 1040-1050.
- Wekoye, J. N., Wanyonyi, W. C., Wangila, P. T., Tonui, M. 2020.** "Kinetic and equilibrium studies of Congo red dye adsorption on cabbage waste powder." *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. 2009.** "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." *Chemical Engineering Journal* 150: 366-373.
- Wu, J., Yang, J., Feng, P., Huang, G., Xu, C., Lin, B. 2019.** "High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar." *Chemosphere* 246.
- Yamashita, J., Shioya, M., Kikutani, T., Hashimoto, T. 2001.** "Activated carbon fibers and films derived from poly(vinylidene fluoride)." *Carbon* 39: 207-214.
- Yu, Y., Qiao, N., Wang, D., Zhua, Q., Fu, F., Cao, R., Wang, R., Liu, W. 2019.** "Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes." *Bioresource Technology* 285: Yun Yua, Ning Qiaoa, Danjun Wanga,b, Qizhen Zhua, Feng Fub, Ruiqi Caoa, Ran Wanga, Wei Liua,.
- Yue, Z., Mangun, C. L., Economy, J. 2002.** "Preparation of fibrous porous materials by chemical activation 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers." *Carbon* 40: 1181-1191.

Partie II : Partie Expérimentale

Partie II: *Partie Expérimentale*

***Chapitre I:
Méthodologies
Expérimentales***

I.1 Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de donner une description générale sur la méthodologie expérimentale que nous avons exécuté au cours de la réalisation de nos essais expérimentaux. De ce fait, nous allons en premier temps donner un concept global sur les adsorbats (Rouge Congo et le Naphtol Blue Black) testés sur les deux adsorbants commerciaux utilisés (Charbon actif en poudre et en grains). En outre, nous allons exposer les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons suivies ainsi que, le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies incluent le mode de préparation des solutions, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des adsorbants, ainsi que, les étapes de la réalisation des essais d'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black en solutions aqueuses sur chaque adsorbant adopté.

Dans ce chapitre, nous allons aussi donner une idée globale sur les eaux industrielles que nous allons appliquer dans le procédé d'adsorption, en vue est de voir les performances des deux charbons actifs testés dans l'élimination du RC et du NBB présents dans une matrice assez complexe de composés organiques et minérales.

I.2 Description sur les colorants étudiés (adsorbats), leurs préparations

I.2.1 Colorants étudiés (adsorbats)

Rappelant que les deux colorants choisis (RC et NBB) dans ce travail sont des colorants diazoïques. Ces deux colorants ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich de pureté élevée et utilisés sans aucunes purifications. Quelques caractéristiques physicochimiques et informations relatives à ces deux colorants sont présentées dans le **tableau 9**.

I.2.2 Préparations des colorants

Les solutions mères du RC et du NBB sont préparées en solutions synthétiques à raison de 100 mg dans 1 litre d'eau distillée, caractérisée par un pH variant entre 5,5 et 6,8 et une conductivité comprise dans la gamme 3 et 5 $\mu\text{s}/\text{cm}$. Les solutions filles devront servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives à partir de la solution mère ; une série de solutions de concentrations bien déterminées (2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 30) mg/l ont été préparées afin d'établir les courbes d'étalonnages (absorbance = f (concentrations en colorant, **Figure 14**). Ces courbes

ont été assurées pour déterminer les concentrations résiduelles du RC et du NBB à travers la mesure de l'absorbance et à l'aide d'un spectrophotomètre UV /Visible de type Optima (**Figure 13**). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption du RC et NBB sont de $\lambda=500$ nm et $\lambda=618$, respectivement. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai.

Tableau 9 : Caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black

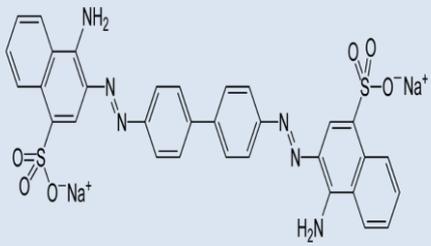
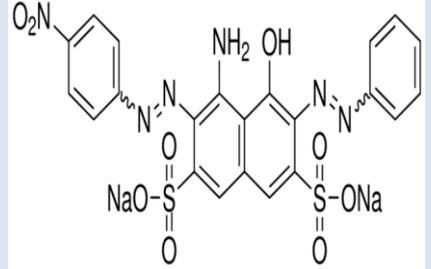
Nom	Rouge Congo, Direct Red 28	Naphtol Blue Black, Acid Black 1, Amido Black 10B, Buffalo Black NBR
Famille	Colorants directs	//
Formule Chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$
Appellation chimique	the sodium salt of benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonic acid	disodium;4-amino-5-hydroxy-3-[(4-nitrophenyl) diazenyl]-6-phenyldiazenyl naphthalene-2,7-disulfonate
λ max	500	618
Masse molaire (g/mol)	696.66	616.49
pKi	environ 4	---
Solubilité	25 g·L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C très soluble dans l'alcool	10 g/L dans l'eau à 25 °C
Couleur	Rouge foncé	Bleu foncé à noir
Odeur	Inodore	Inodore
Aspect	Poudre	Poudre
Structure		



Figure 13 : Photos du Spectrophotomètre UV/Visible

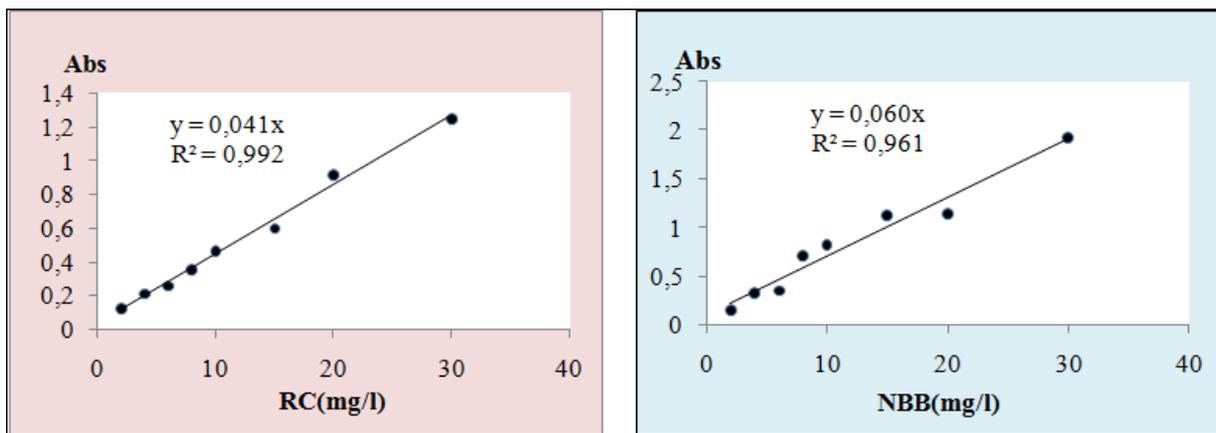


Figure 14 : Courbe d'étalonnage du RC et du NBB

I.3 Adsorbants testés

Deux charbons actifs commerciaux ont été utilisés dans nos essais expérimentaux :

- ❖ **Charbon actif en poudre (CAP)** : Ce CAP est fourni par le laboratoire de chimie Riedel-de Haën et le produit de la société par l'Allemagne.
- ❖ **Charbon actif en grains (CAG)** : Ce CAG utilisé est une production du laboratoire DARCO Aldrich.

Notons que ces deux adsorbants sont appliqués directement sans aucun broyage ni tamisage, ni ajout des réactifs supplémentaires.

I.3.1 Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés

La connaissance des propriétés physico-chimiques des supports adsorbants employer dans le procédé d'adsorption et/ou dans le domaine de traitement des eaux est nécessaire. Parce que, la connaissance des paramètres caractéristiques tels que, le pH point de charge zéro (pH_{pzc}), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) en complément de la spectroscopie EDX (Energy Dispersive X-ray) et la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) aident à l'explication des phénomènes qui régissent l'efficacité et la capacité d'adsorption du charbon actif utilisé.

❖ pH du point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, est le point auquel la charge nette de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Le pH_{pzc} a été déterminé à partir du titrage acide-base et mesurer selon la méthode décrite par [Zbair et al., \(2018\)](#) ; [Wibowo et al., \(2007\)](#). La procédure de détermination du pH_{pzc} est décrite comme suit : placer 50 ml de solution de NaCl 0.01 M préparée dans différents flacons. En ajustant leur valeur de pH (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.01M). Ensuite, 50 mg de charbon actif ont été ajoutés à chaque solution. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante et le pH final des solutions (pH_f) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire de type WTW INOLAB instruments (pH 7310P). On porte sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

❖ Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour la caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. La DRX (diffraction sur poudre) permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide. Elle permet aussi d'obtenir des informations quantitatives que l'on retrouve dans l'arrangement des éléments d'un matériau. On retrouve également des informations qualitatives qui permettent d'identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques. Les deux charbons actifs que nous avons testés sont analysés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (Miniflex

600) (**Figure 15**) son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg : $\lambda = 2d \sin\theta$

Où : λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) d : La distance inter-réticulaire entre les plans diffractant. θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2° et 70° (**Youcef, 2022**).



Figure 15: Photo de l'Appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés (Rigaku-MINIFLEX-600) (Laboratoire de recherche LPCMA –Univ-Biskra)

❖ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse rapide permettant d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides ou plus rarement gazeux). Les groupes fonctionnels de surface des deux charbons testés ont été étudiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) (SHIMADZU IR Affinity-1) (Figure 16). Les spectres IRTF ont été enregistrés dans une plage de nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules avec la technique du bromure de potassium sous forme de pastille (KBr) et sous haute pression.

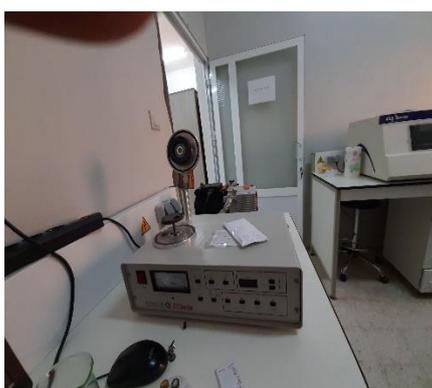


Figure 16: Photo Spectrophotomètre-Schimadzu-IRTF-8400S.

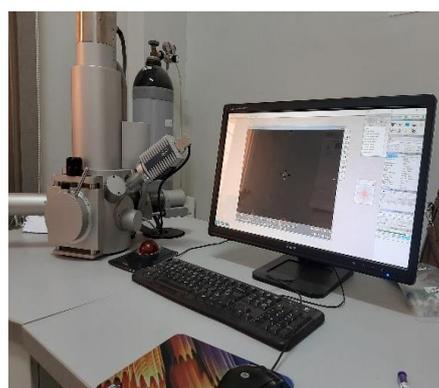
(Laboratoire pédagogique de la faculté Sciences de la matière-Univ-Biskra).

❖ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (ou SEM : Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide sous formes d'images lumineuses. Le charbon actif en poudre et celui en grains que nous avons testés ont été analysés par utilisation d'un microscope électronique à balayage VGA3 Tescan (**Figure 17**). Cette analyse a été utilisée pour étudier la morphologie de la surface des échantillons d'adsorbants ainsi que leur EDX (**Youcef, 2022**). Il est important de noter que les caractéristiques texturales de chaque adsorbant ont été obtenues à partir d'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par utilisation de l'appareil Micromeritics ASAP 2010 V5.00 (Photo 4) à $77,3^\circ K$.



Etape 1 : Métallisation de l'adsorbant



Etape 2 : Obtention de l'image SEM et de l'EDX

Figure 17 : Photo d'Appareils utilisés (VGA3 TESCAN) pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (Laboratoire de recherche LPCMA –Univ-Biskra)



Figure 18 : Photo d'Équipement ASAP 2010 V5.00
(Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND)-Alger)

❖ Caractérisation texturales Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Parmi les méthodes les plus fréquemment utilisée pour l'analyse de la texture poreuse d'un matériau est celui de l'isotherme d'adsorption-désorption. Plus particulièrement celle qui repose sur la théorie de **Brunauer, Emmett, Teller (BET) (1938)**. De ce fait, nous pourront noter que c'est une méthode d'analyse qui permet de déterminer pour un matériau leur surface spécifique, leur porosité et le taille de leurs pores. Elle est basée sur la mesure de la quantité d'azote gaz (N_2) adsorbé en fonction de sa pression relative à la température de l'azote liquide ($T = -77K$) et sous une pression atmosphérique normale. Elle met en jeu l'adsorption physique en multicouches du gaz sur la poudre analysée (**Martins et al., 2015**). Les courbes d'adsorption-désorption obtenues représentent les isothermes d'adsorption.

Il est à noter que, les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons de charbons actifs testés ont été réalisées dans un appareil BET de type Micromeritics ASAP 2010 V5.00. L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads}=f(P/P_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour les valeurs croissantes de la pression relative représenté par P/P_0 (**Figure 18**). P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures sont effectuées à $77,3^\circ K$.

I.3.2. Caractéristiques des adsorbants testés

❖ Charge de surface

Le pH_{PZC} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels. De ce fait, la nature des deux charbons actifs testés peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{PZC} . Le pH_{PZC} dépend de l'origine de précurseur et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique). Les résultats que nous avons obtenus ont été présentés sur les courbes de la figure 19. D'après nos résultats on peut observer que le pH_{PZC} est de 6,48 pour le CAP et 6,41 pour le CAG. Rappelant que le point de charge nulle (pH_{PZC}) de l'adsorbant désigne le pH de la solution auquel la charge nette de sa surface est nulle. Lorsque le pH de la solution $> pH_{PZC}$, l'adsorbant se comporte comme une surface négative et comme une surface positive lorsque le pH de la solution $< pH_{PZC}$ (Wong et al., 2018 ; Al-Maliky et al., 2021 ; Youcef, 2022).

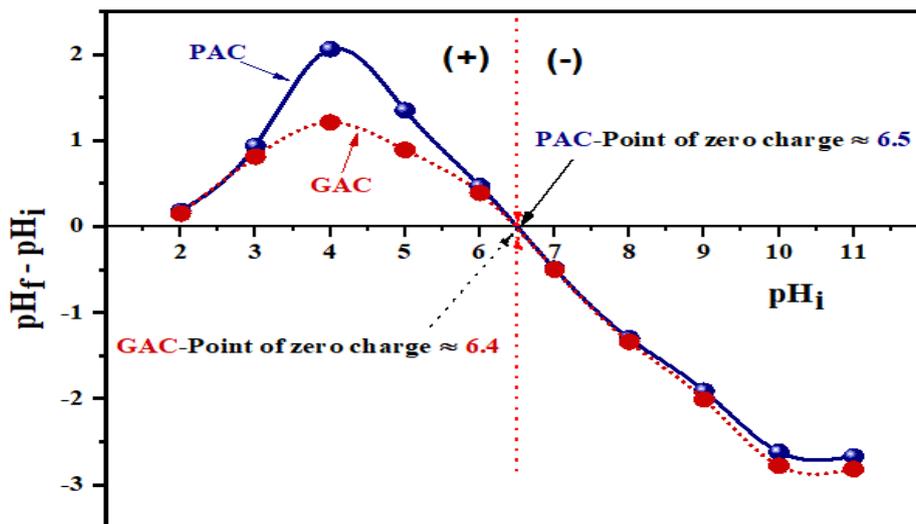


Figure 19: pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) des adsorbants testés.

❖ Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des charbons actifs en poudre et en grains, montrent d'une part, presque la même allure et présentent en générale une structure amorphe. D'autre part, nous constatons les mêmes pics de diffraction, le pic principal se déplace de 20 à 25° et l'apparition d'un pic à 43° (Figure 20) qui sont attribués respectivement à la présence du carbone / graphite

attribués aux réflexions de Bragg (002) et (100) du carbone amorphe (Sivachidambaram et al., 2017 ; Zbair et al.,2018). Des résultats similaires ont été obtenus par des travaux sur le charbon actif préparés à partir des résidus agricoles et non agricoles (Zbair et al.,2018 ; Munagapati et al., 2018 ; Karthika et Vasuki, 2018).

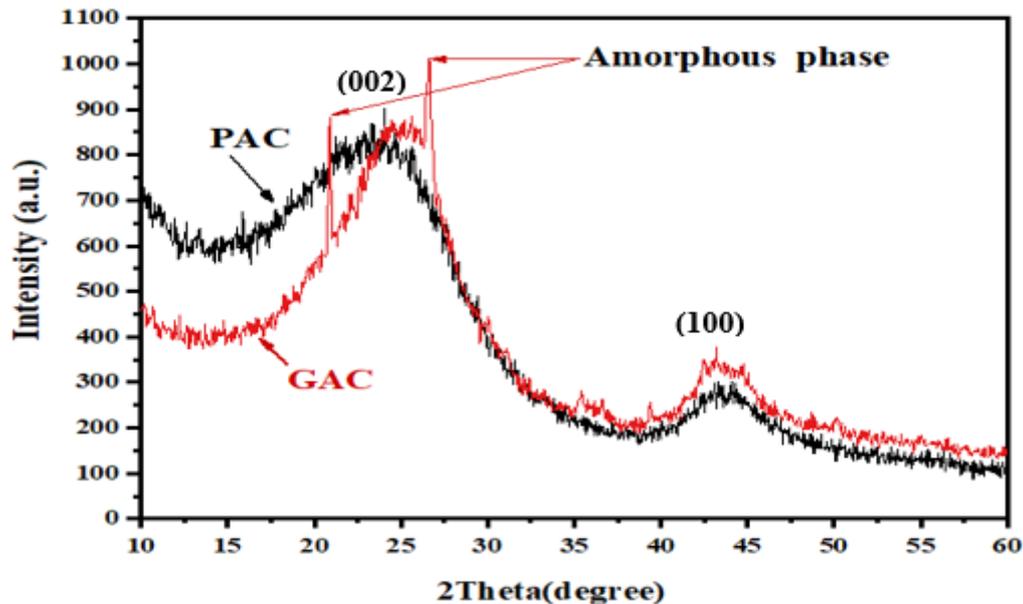


Figure 20: Spectres DRX des adsorbants testés.

❖ **Analyse des groupements fonctionnels par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

L'analyse et l'identification des groupements fonctionnels présents à la surface du charbon actif en poudre et en grains sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé (Munagapati et al., 2018 ; Karthika et Vasuki, 2018 ; Nandiyanto et al., 2019 ; Benammar et al., 2021). Ces groupements sont identifiés par utilisation de la spectroscopie infrarouge. Les spectres IRTF qui sont présentés par la Figure 21 et les résultats de l'analyse des spectres sont regroupés dans le tableau 10. Ces résultats ont indiqué l'implication de certains groupes fonctionnels (hydroxyle, amine et carboxyle) dans l'adsorption de RC et NBB à la surface du CAP et CAG par interaction électrostatique faible ou forces de Van der Waals.

Tableau 10 : Pics caractéristiques aux fréquences vibratoires avec assignations possibles des spectres infrarouges des adsorbants testés (CAP et CAG).

Bande	Assignment	Références
3434-3442cm ⁻¹	-OH vibration de stretching : dans les alcools et les phénols et l'eau adsorbée.	Bohli et al., 2015 ; Karthika et Vasuki, 2018 ; Munagapati et al., 2018
2360 cm ⁻¹	C≡C bande : dans les alcynes substitués.	Tran et al. 2017c , Nandiyanto et al, 2019
Entre 1622 cm ⁻¹ et 1543 cm ⁻¹	C–C vibrations : dans les cycles aromatiques.	Bohli et al. 2015 ; Munagapati et al., 2018
1384 cm ⁻¹ 1033 cm ⁻¹	C-O : les groupes carboxyliques et lactoniques. C-O vibration de stretching : dans la structure de la cellulose.	Vu et al., 2018 Mujtaba et al., 2016
Entre 1360 cm ⁻¹ et 1380 cm ⁻¹	-CH and carboxyl–carbonate.	Srivastava et al., 2006
1700 cm ⁻¹	C=O vibrations de stretching : dans les cétones, les aldéhydes, les lactones ou les groupes carboxyle.	Yakout et Charaf El – Deen, 2016
Entre 1550 cm ⁻¹ et 1450 cm ⁻¹	C=C stretching : présence de benzène ou de cycles aromatiques.	Vunain et al. 2017
Entre 500 cm ⁻¹ et 1000 cm ⁻¹	C–H : dans un cycle aromatique ou dans des amides cycliques.	Bohli et al., 2015 ; Yakout et Charaf El – Deen, 2016

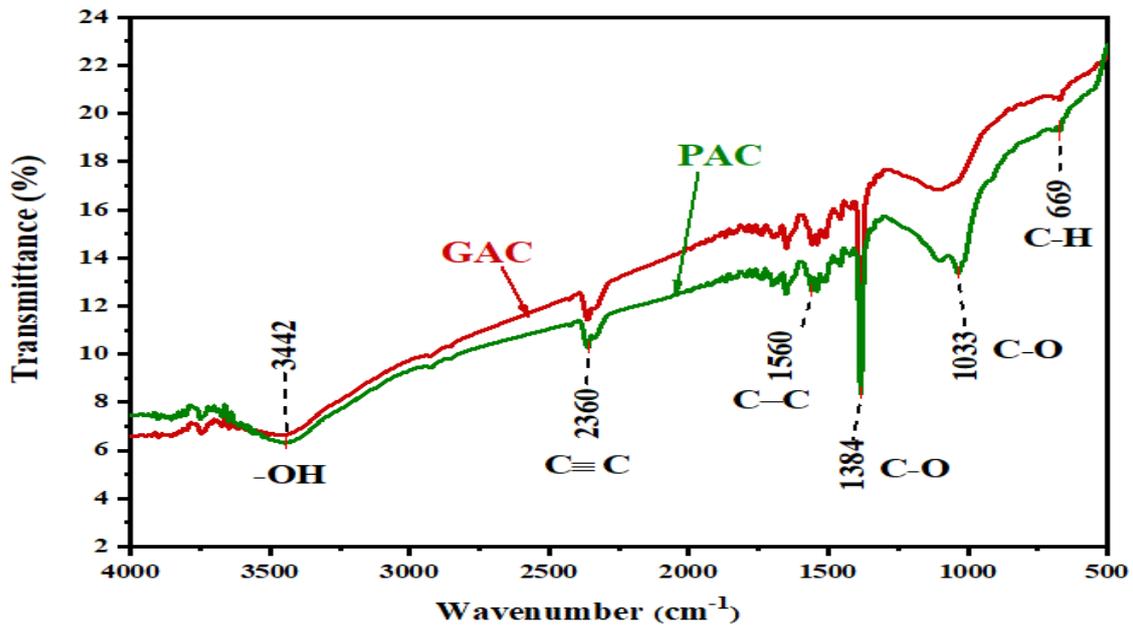


Figure 21 : Spectres IRTF des échantillons de CAP et de CAG.

❖ Morphologie de la surface des adsorbants testés

La technique MEB est largement utilisé pour étudier les caractéristiques morphologiques et la surface des matériaux adsorbants. La morphologie de la surface de CAP et le CAG a été examinée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et les résultats sont présentés dans la Figure 22. L'image SEM de la Figure 22 montre pour les deux types des charbons testés une texture de surface régulière, une porosité, des trous et des ouvertures de type grotte sur la surface de CAP et celui en grains. Il est important de signaler que, les nombreux pores de surface favorisent le processus d'adsorption.

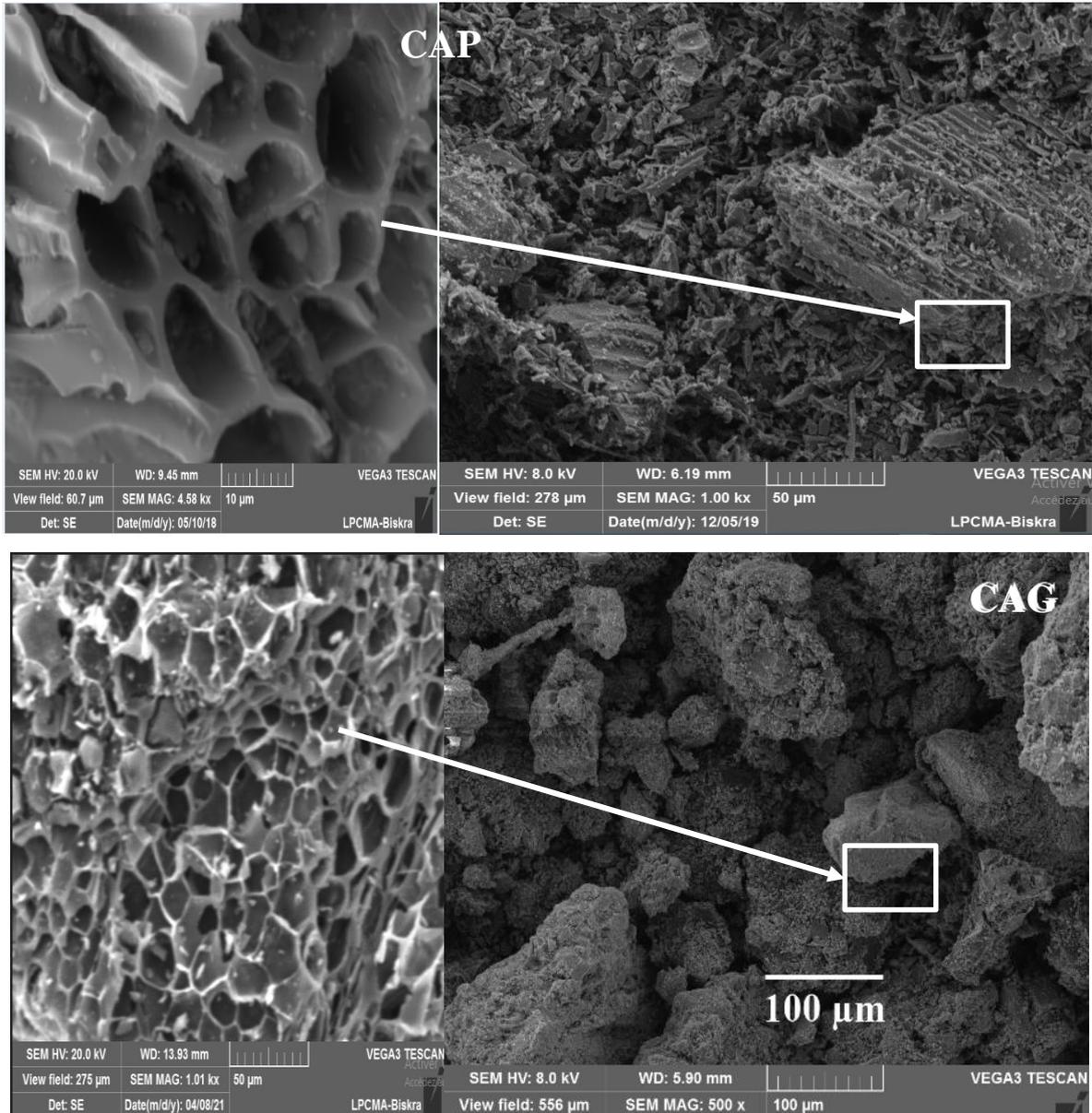


Figure 22 : Images MEB et analyses EDX pour le CAP et le CAG.

La présence de carbone dans le CAP et le CAG a été démontrée par la micrographie EDX **Tableau 11** indique la présence de carbone (C) : 92,54 % et 90,95 % pour le CAP et le CAG, respectivement ([Benammar et al., 2021](#)). Sur la base de ces faits, on peut conclure que les deux charbons actifs commerciaux que nous allons tester (CAP et CAG) présentent une morphologie adéquate pour l'adsorption et l'élimination le RC et le NBB.

Tableau 11 : Résultats des analyses EDX pour les trois adsorbants (composition Wt (%))

Eléments	C	O	Ca	Na
CAP	92.54	7.17	0.10	0.19
CAG	90.95	8.37	0.47	0.21

❖ Analyse texturales des adsorbants testés

Les résultats des isothermes d'adsorption-désorption du CAP et de CAG testés présentés dans la **figure 23** ont bien enregistré que les isothermes sont typiques des matériaux microporeux coïncide avec le type I selon la classification de l'IUPAC où le remplissage des micropores peut se produire par le remplissage primaire à P/P0 très faible ([Zhang et al., 2013](#) ; [Tran et al., 2017b](#)).

La boucle d'hystérésis pour le charbon actif en poudre et celui en grains apparaissant dans la gamme multicouche de l'adsorption physique au taux de pression (P/P0) entre 0.4 et 0.8 est un peu moins prononcé, ce qui signifie que le volume est mésoporeux. Les valeurs des diamètres moyens des pores (Tableau 12) sont de $15,7 \text{ \AA} = 15.710^{-7} \text{ mm}$ et de $17,1 \text{ \AA} = 17.110^{-7} \text{ mm}$ respectivement pour le CAG et le CAP ([Benammar et al., 2021](#)). Il est important de signaler que les pores de l'adsorbant sont classés en trois groupes : micropores (taille $<2 \text{ nm}$), mésopores ($2-50 \text{ nm}$) et macropores ($>50 \text{ nm}$) ([Güzel et al., 2015](#)). Donc on peut dire que les deux charbons testés sont des matériaux microporeux et suite au surface BET (SBET) qui est assez important, de $1147,48 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le CAP et de $1033,82 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le CAG et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille telles que le RC et le NBB.

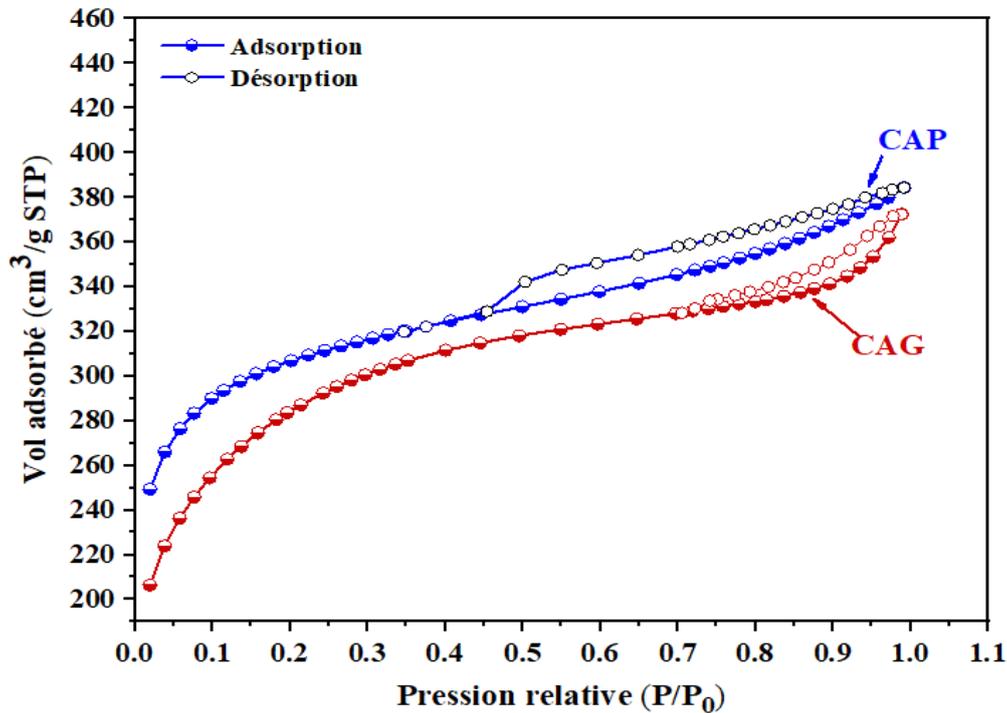


Figure 23 : Adsorption-désorption isothermes de N_2 (à 77,30 K) pour le CAP et le CAG testés.

1.4. Eaux industrielles appliquées au procédé d'adsorption

En vue d'aboutir à notre objectif, nous avons réalisé une application du procédé d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grains à deux types d'eaux industrielles (trois échantillons). Le premier échantillon est prélevé à partir d'une usine destinée au tissage et finissage du tissus localisé à Biskra (Sud Est de l'Algérie) (**TIFIB**). Cette usine est implantée dans la zone industrielle de la ville de Biskra. La carte (1) (**Figure 24**) indique la localisation de l'usine TIFIB.



Figure 24 : Carte (1), localisation de TIFIB sur Google Maps

Le deuxième échantillon d'eau est appartenu à une entreprise nommée Coton Industrie Textile **de Batna (COTITEX Batna)** manufacturière de textile ayant un marché national important dans la production du Tissu. Cette entreprise est spécialisée dans la filature, tissage finissage, sa gamme de produits est le filé cardé et les tissus finis. Il utilise comme matière première le coton et le polyester. Cette entreprise est équipée par trois ateliers :

- ❖ Atelier de filature et de tissage
- ❖ Atelier électrique
- ❖ Atelier de peinture : Dans cet atelier il y'a une utilisation aléatoire des produits dangereux par ignorance (Marref, 2013).

La carte (2) (Figure 25) indique la localisation de l'entreprise **COTITEX Batna**



Figure 25 : Carte (2) Localisation de l'entreprise COTITEX Batna sur Google Maps

Le troisième et le dernier échantillon nous avons récupérés au pré de l'entreprise **ATAK Plus El Oued**, elle est située dans la zone industrielle d'Al-Bayada, de la Wilaya d'El-Oued. Son activité se distingue dans la fabrication de produits de détergents et de désodorisants. La carte (3) (**Figure 26**) présente la localisation de l'entreprise.



Figure 26 : Carte (3) localisation de l'entreprise Atack Plus sur Google Maps

Il est important de signaler que les différents échantillons que nous avons prélevés à l'état fraîche et ne subissent aucuns traitements préliminaires. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cette eau sont présentées dans le **tableau 12**.

I.5 Description des paramètres et des techniques de caractérisation des eaux industrielles testées

Les caractéristiques physico chimiques des trois différents types d'eaux industrielles que nous avons testées dans l'application du procédé d'adsorption sont présentés dans le **tableau 12** et ont été caractérisés par les méthodes suivantes :

I.5.1 Température

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

I.5.2 pH

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

I.5.3 Conductivité

On mesure la conductivité à l'aide d'un conductimètre électrique (BIOBI.OCK ScientificLF315), exprimée en $\mu\text{s}/\text{cm}$ ou en ms/cm .

I.5.4 Détermination des teneurs des éléments minéraux

Le dosage des éléments minéraux des eaux usées résiduaires testées sont réalisées par la Chromatographie Ionique. Cette technique est une méthode particulièrement bien adaptée à l'analyse des anions et cations majeurs des eaux naturelles : Cl^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ces éléments ont été déterminés à l'aide d'un chromatographe ionique (850 Professional IC Metrohm) au niveau du Laboratoire Intégré des Sciences des Eaux à l'Institut Supérieure et Techniques des Eaux de Gabès-Tunisie.

Le principe de la chromatographie ionique est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. On injecte une très faible quantité de la solution à analyser (50 à 100 ml) et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement décrochés' en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation.

L'appareil 850 Professional IC Anion/Cation (**Figure 27**) est utilisée pour la détermination par chromatographie ionique de cations et d'anions sans suppression. Les deux canaux peuvent fonctionner en parallèle ou de façon totalement indépendante. Grâce aux deux pompes hautes pression, l'appareil est adapté aux applications avec gradients haute pression. Cet appareil fonctionne avec le logiciel MagIC Net 2.2. Il est connecté à un PC sur lequel est installé MagIC Net via un port USB. Le logiciel détecte automatiquement l'appareil et vérifie sa fonctionnalité. MagIC Net contrôle et surveille l'appareil, évalue les données de mesure et les gère dans une base de données (**Figure 28**).



Figure 27 : photo de Chromatographe ionique (850 Professional IC Metrohm)
(Laboratoire Intégré des Sciences des Eaux à l'Institut Supérieure et Techniques
des Eaux de Gabès-Tunisie)

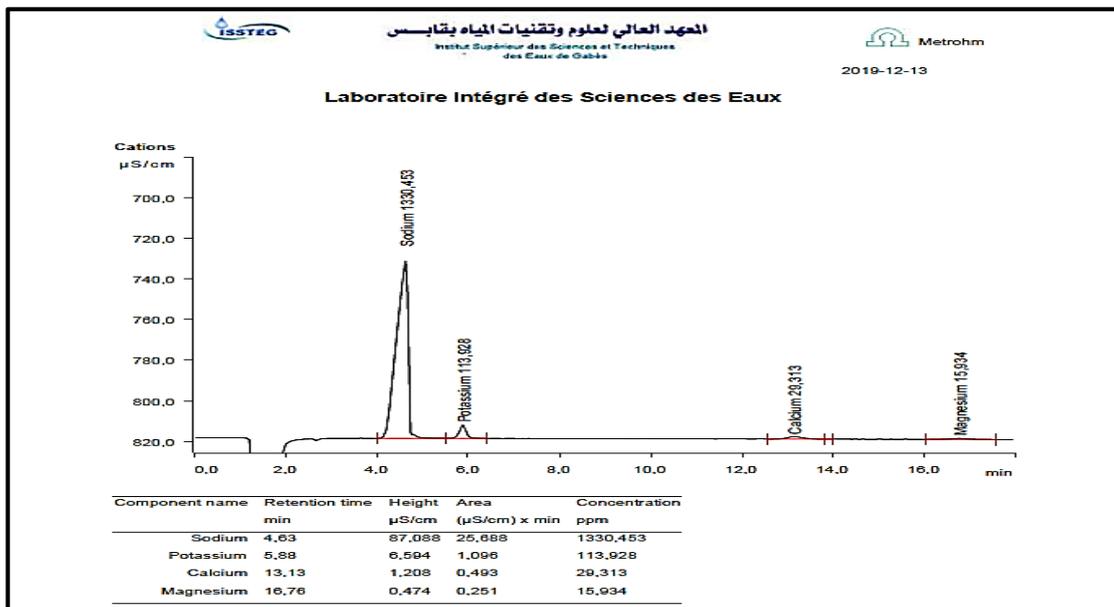


Figure 28 : Exemple des résultats d'analyses obtenus par utilisation du Chromatographe ionique (850 Professional IC Metrohm) (Cas de l'eau résiduaire Entreprise COTITEX- Batna - Algérie)

I.5.5 Détermination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène nécessaire pour obtenir une oxydation complète des matières organiques et minérales oxydables présentes dans l'eau. La

méthode utilisait dans notre travail est celle au dichromate de potassium. Le principe de la réaction chimique est le suivant : l'oxydation est réalisée par le dichromate de potassium par utilisation de tubes avec la solution de digestion préparée au laboratoire. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée dans un réacteur DCO à 148 °C pendant 2 h. Après refroidissement des tubes. Les solutions sont titrées au sel de Mohr jusqu'au changement permanent de la coloration puis on détermine la DCO en équivalent d'oxygène par calcul.

I.5.6 Dosage du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black dans les eaux industrielles

Le dosage des deux colorants qui feront l'application du procédé testé ont été effectué par la méthode des ajouts doses à une longueur d'onde de 254 nm de de respectivement pour le Rouge Congo et le Naphtol Bleu Black. **La figure 29** présente un exemple des courbes d'étalonnage qui permet de déterminer la concentration du Rouge Congo, et du Naphtol Blue Black (cas des eaux industrielles collectées au sein des entreprise de COTITEX-Batna et de ATACK Plus-Oued Souf).

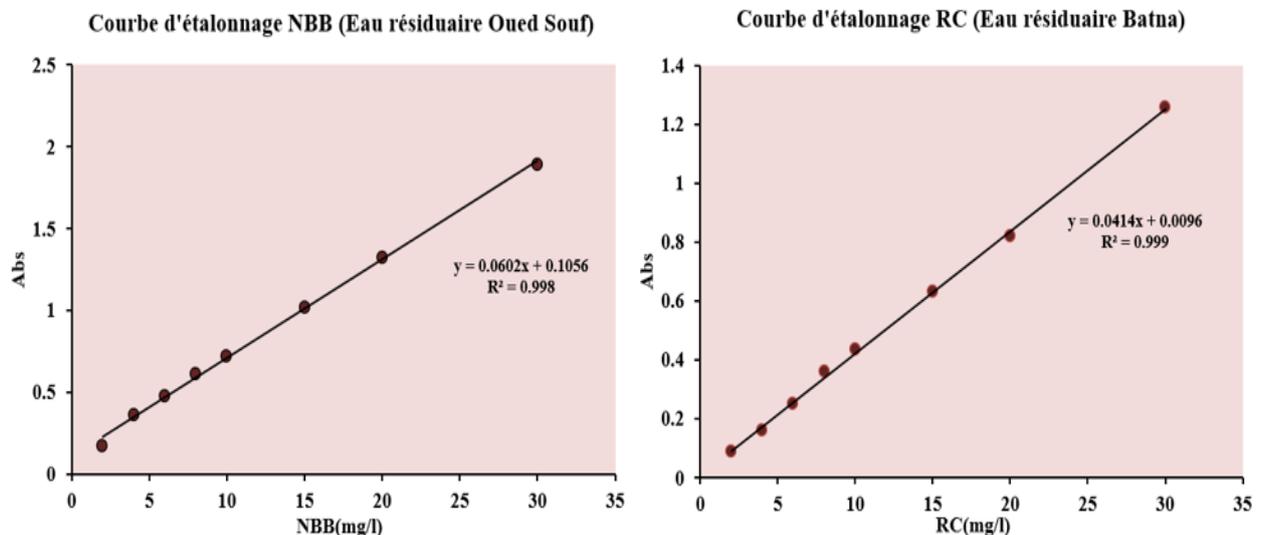


Figure 29 : Exemple des courbes d'étalonnage

Tableau 12 : Principales caractéristiques physico-chimiques des eaux usées industrielles testées.

Paramètres	Unité	Entreprise finissage Tissage Biskra (TIFIB)	Entreprise COTITEX- Batna	L'entreprise Atack- El Oued
Température	°C	18	18	18
Conductivité	mS/cm	1.6	4.49	18.05
pH		7.69	10.28	6.78
DCO	mgO ₂ /L	2640	8400	7800
RC	mg/l	23.26	17.7	55.77
NBB	mg/l	15.2	14.61	36.13
Ca ²⁺	mg/l	166.49	27.218	719.474
Mg ²⁺	mg/l	48.8	15.545	139.612
Na ⁺	mg/l	180.694	1170.103	4860.322
K ⁺	mg/l	8.254	99.095	248.893
Li ⁺	mg/l		17.256	
SO ₄ ²⁻	mg/l	3.512	138.299	5245.379
F ⁻	mg/l	1.138	12.906	307.975
Cl ⁻	mg/l	463.946	776.562	15069.637
Br	mg/l	1.129	4.717	88.866
NO ₃ ⁻	mg/l	53.417	104.677	1647.915
PO ₄ ³⁻	mg/l	487.473	999.359	968.288

I.6 Essais d'adsorption

I.6.1 Description des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en réacteur statique en adoptant différentes conditions opératoires. L'adsorption est effectuée par mise en contact de solutions aqueuses de composés organiques (RC et NBB). Le temps d'agitation durant nos essais est de 5 heures pour le CAP et le CAG.

I.6.2 Cinétique d'adsorption

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

Les solutions ont été agitées sur des agitateurs magnétiques pendant 5 heures puis filtrées. Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique restant en solution. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration. Les Photos de la **Figure 30** présentent un schéma général de l'essai.



Figure 30 : Photos de Cinétique d'adsorption du RC sur le CAP et le CAG et la Pompe de filtration sous vide

Notre étude a également été couronnée par l'application de différents modèles non linéaires très utiles dans le domaine de l'adsorption, tels que le pseudo-premier ordre (PFO) ([Lagergren, 1989](#)) pseudo-second ordre (PSO) ([Ho et McKay, 1999](#)), Elovich ([Wu et al., 2009](#)) et les modèles de diffusion intra-particulaire ([Weber et Morris, 1963](#)) pour l'étude de la cinétique.

I.6.3 Influence de différents paramètres réactionnels

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

I.6.3.1 Effets de la variation du pH

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

- ❖ La charge de la surface de l'adsorbant,
- ❖ Le degré d'ionisation de l'adsorbat
- ❖ Le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (Nandi et al., 2009).

Pour étudier l'influence du pH sur l'adsorption du RC et du NBB par le CAP et le CAG, des expériences ont été effectuées en présence d'une concentration de 30 mL de solution de RC et de NBB avec une dose de 0,5 g d'adsorbant dans des tubes Falcon de 50 ml. Toute en variant le pH du milieu dans un intervalle allant de 2 à 10. Les valeurs de pH des solutions ont été ajustées en utilisant des solutions de 0,1 M de HCl et 0,1 M de NaOH, et il est vérifié par un pH-mètre.

I.6.3.2 Effet de la masse d'adsorbant et de la teneur initiale

Dans le but d'étudier l'effet du dosage d'adsorbant et de la teneur initiale du colorant, nous avons d'une part fixé la masse du charbon actif à 0,5 g et on a fait varier la concentration des colorants dans la gamme de 10 à 60 mg/l.

D'autre part, nous avons fixé la teneur du RC et du NBB à 30 mg/l et nous avons fait varier la masse du CAP et du CAG de 0,1 à 2 g/l. Temps d'agitation correspond toujours au temps d'équilibre déterminé au cours des essais de la cinétique.

I.7. Calcul du rendement d'adsorption et de la quantité du soluté adsorbé

De plus, les rendements d'élimination (R%), la quantité adsorbée de colorants (RC et NBB) au temps t (q_t , (mg / g)) et la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e , (mg / g)) ont été calculés à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m$$

$$R\% = (C_0 - C_e) / C_0 \times 100$$

D'où, q_t (mg / g) et q_e (mg / g), sont la quantité adsorbée de colorants (RC et NBB) au temps t et à l'équilibre, respectivement. V (L), est le volume de solution, m (g) est la masse de charbon actif, C_e (mg / L) est la concentration de RC et NBB à l'équilibre et C_0 (mg / L) est la concentration initiale de RC et NBB.

I.8 Conclusion

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

Références Bibliographiques

- Al-Maliky, E. A., Hatem, A. Gzar, Al-Azawy, M. G. 2021.** "Determination of Point of Zero Charge (PZC) of Concrete Particles Adsorbents." IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.
- Benammar, H. S., Guergazi, S., Youcef, S., Youcef, L. 2021.** "Removal of Congo red and Naphthol blue black dyes from aqueous solution by adsorption on activated carbon. Characterization, kinetic and equilibrium in nonlinear models studies." Desalination and water treatment 221: 396-405.
- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I. 2015.** "Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases." Comptes Rendus Chimie 18: 88-99.
- Brunauer, S., Emmet, P. H., Teller, E. 1938.** "adsorption of gases in multimolecular layers." the american chemical society 60 (2): 309-319.
- Güzel, F., Saygili, H., Saygili, G. A., Koyuncu, F. 2015.** "New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling." Journal of Molecular Liquids 206: 244-255.
- Ho, Y., McKay, G. 1999.** "Pseudo-second order model for sorption processes." Process Biochemistry 34 (5): 451-465.
- Karthika, M., Vasuki, M. 2018.** "Adsorptive Removal of Synthetic Dye Effluent Using Sago Waste as LowCost Adsorbent." International Journal of Waste Resources 8 (3).
- Lagergren, S. 1898.** "about the theory of so-called adsorption of soluble substances." Sven. Vetenskapsakad. Handlingar 24: 1-39.
- Langmuir, I. 1918.** "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." Journal of the American Chemical Society 40: 1361-1403.
- Maaref, S. 2013.** Etude de l'impact du transfert de technologie en vue d'une amélioration de la gestion des risques industriels: Cas de l'industrie textile cotitex-Batna. These de doctorat, Université Elhadj Lakhdar-Batna.
- Mujtaba, M., Sargin, I., Kaya, M. 2016.** "Determination of Bovine Serum Albumin Adsorption Capacity of Newly Obtained Cellulose extracted from *Glycyrrhiza glabra* (Licorice)." advances in polymer technology 37 (2): 606-611.

- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. 2018.** "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148: 601-607.
- Nandi. B.K, Goswami A, Purkait. M.K, 2009.** Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Hazard. Mater* 161 : 387-395.
- Nandiyanto, A. B. D., Hofifah, S. N., Inayah, H. T., Yani, I. F., Putri, S. R., Apriliani, S. S., Anggraeni, S., Usdiyana, D., Rahmat, A. 2021.** Adsorption isotherm of carbon microparticles prepared from pumpkin (*Cucurbita maxima*) seeds for dye removal. *Iraqi Journal of Science*, 1404-1414
- Noh, J.S., Schwarz, J. A. 1989.** "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration." *Journal of Colloid and Interface Science* 130 (1): 157-164.
- Sivachidambaram, M., Vijaya, J. J., Kennedy, L. J., Jothiramalingam, R., Al-Lohedan, H. A., Munusamy, M. A., Merlin, J. P. 2017.** "Preparation and characterization of activated carbon derived from the *Borassus flabellifer* flower as an electrode material for supercapacitor applications." 41: 3939-3949.
- Srivastava, V. C., Mall, I. D, Mishra, I. M. 2006.** "Equilibrium modelling of single and binary adsorption of cadmium and nickel onto bagasse fly ash." *Chemical Engineering Journal* 117 (1): 79-91.
- Tavlieva, P., Genieva, S. D., Georgieva, V. G., Vlaev, L. T. 2013.** "Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash." *Journal of Colloid and Interface Science* 409: 112-122.
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., Chao, H. P. 2017b.** "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review." *Water Research* 120: 88-116.
- Tran, H. N., You, S. J., Nguyen, T. V., Chao, H. P. 2017c.** "Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes." *Chemical Engineering Communications* 209 (9): 1020-1036.
- Vu, M. T., Chao, H-P., Trinh, T. V., Le, T. T., Lin, C-C., Tran, H. N. 2018.** "Removal of ammonium from groundwater using NaOH-treated activated carbon derived from corncob wastes: Batch and column experiments." *Journal of Cleaner Production* 180: 560-570.
- Vunain, E., Kenneth, D., Biswick, T. 2017.** "Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies." *Applied Water Science* 7: 4301-4319.

- Weber, W. J., Morris, J. C. 1963.** "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." Sanitary Engineering Division 89 (2): 31-60.
- Wibowo, N., Setyadhi, L., Wibowo, D., Setiawan, J., Ismadji, S. 2007.** "Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat-treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption." Hazard Mater 146: 237-242.
- Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., Mohamed, N. B. 2018.** "Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal." Chinese Journal of Chemical Engineering 26: 1003-1011.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. 2009.** "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." 150: 366-373.
- Yakout, S.M., Sharaf El-Deen, G. 2016.** "Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones." Arabian Journal of Chemistry 9: 1155-1162.
- Youcef, S. 2022.** Etude de la rétention individuelle et binaire des métaux lourds (Cu et Zn) par adsorption sur charbon actif. These de doctorat, Université Mohamed Khider – Biskra.
- Zbair, M., Ainassaari, K., Drif, A., Bottlinger, M., Pirila, M., Keiski, R. L., Bensitel, M., Brahimi, R. 2018.** "Toward new benchmark adsorbents: preparation and characterization of activated carbon from argan nut shell for bisphenol A removal." Environmental Science and Pollution Research 25: 1869-1882.
- Zhang, Z. Y., O'Hara, I. M., Kent, G. A., Doherty, W. O. S. 2013.** "Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse." Industrial Crops and Products 42: 41-49.

Partie II: *Partie Expérimentale*

***Chapitre II: Possibilité de
retention du Rouge Congo et du
Naphтол Blue Black par
adsorption sur charbon actif en
eau distillée***

II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus lors de l'utilisation des deux charbons actifs commerciaux CAP et CAG dans le but d'éliminer deux colorants diazoïques le RC et le NBB par adsorption.

Pour aboutir à notre objectif, ce chapitre comprend l'étude de l'effet de certains paramètres spécifiques sur les performances du procédé d'adsorption. Il s'agit également, le temps de contact, la concentration initiale de colorant, le pH de la solution et l'effet de la variation de la concentration des deux matériaux adsorbants. Ce chapitre est clôturé par l'application des modèles de la cinétiques et des isothermes d'adsorption. Ces différents modèles ont été appliqués par la méthode non linéaire. Dans ce contexte, les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant quatre modèles cinétiques : le pseudo-premier ordre (PFO) (Lagergren, 1989), le pseudo-second ordre (PSO) (Ho et McKay, 1999), Elovich (Wu et al., 2009) et le modèle de diffusion intraparticulaire (Weber et Morris, 1963). Tandis que, les isothermes d'adsorption ont été modélisées par utilisation des modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin-Radushkevich. L'ensemble de nos résultats seront comparés et confirmés par différents travaux entrant dans le même contexte d'étude.

II.2 La cinétique d'adsorption

II.2.1 Cinétique d'adsorption

II.2.1.1 Evolution de l'efficacité d'élimination du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black en fonction du temps d'agitation

Les essais d'élimination de RC et NBB sur CAP et CAG ont été réalisés en batch à température ambiante, sur agitateur magnétique en mettant en contact une solution synthétique d'eau distillée de ces deux colorants (30 mg/L de RC et 20 mg/L de NBB) individuellement, avec une masse constante du charbon actif (0.5 g). Rappelant que, la teneur résiduelle en RC et NBB pour chaque portion de temps l'échantillon a été soumis à une filtration sous vide sur une membrane de 0,45 μm de porosité. Puis les mesures de l'absorbance ont été opérés par un spectrophotomètre UV-Vis à $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ pour RC et $\lambda_{\text{max}} = 618 \text{ nm}$ pour NBB. Nos tests ont été réalisés sans aucun ajustement du pH. Les résultats que nous avons obtenus sont illustrés sur les courbes des **Figures 31 et 32**, et dans le **tableau 13**.

Tableau 13 : temps d'équilibre, capacité maximale et la rétention maximale d'adsorption du RC et NBB

Solutions synthétiques (colorants)	Charbon actif	Temps d'équilibre (min)	Quantité adsorbée (mg/g)	La rétention maximale (%)
RC	CAP	180	53.17	88.64
	CAG	120	39	65
NBB	CAP	45	29.33	73.33
	CAG	240	35.81	39.53

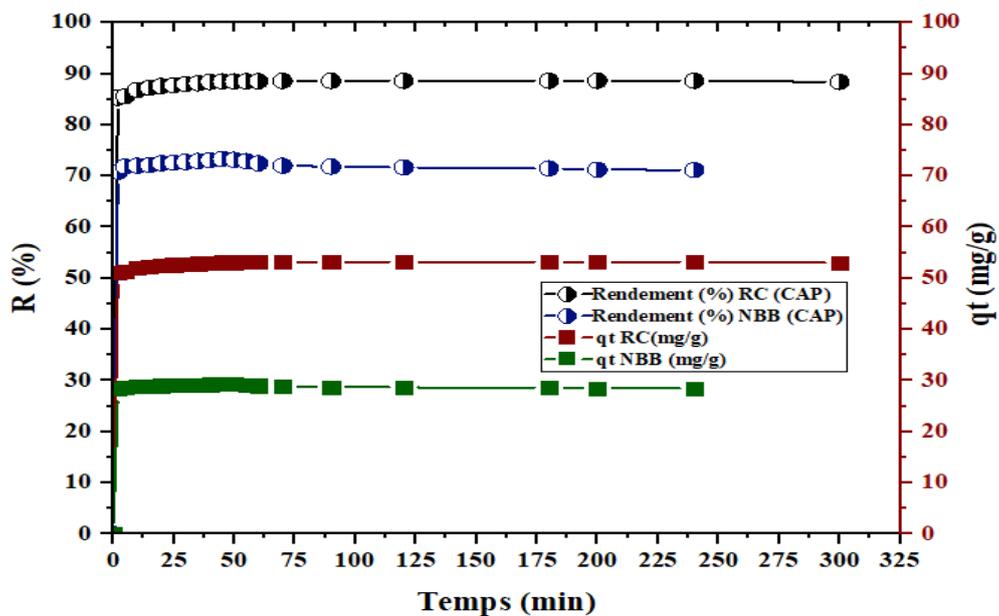


Figure 31 : Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre en fonction de la variation du temps d'agitation. ([RC] = 30 mg/L, [NBB]=20mg/l, CAP=0.5g)

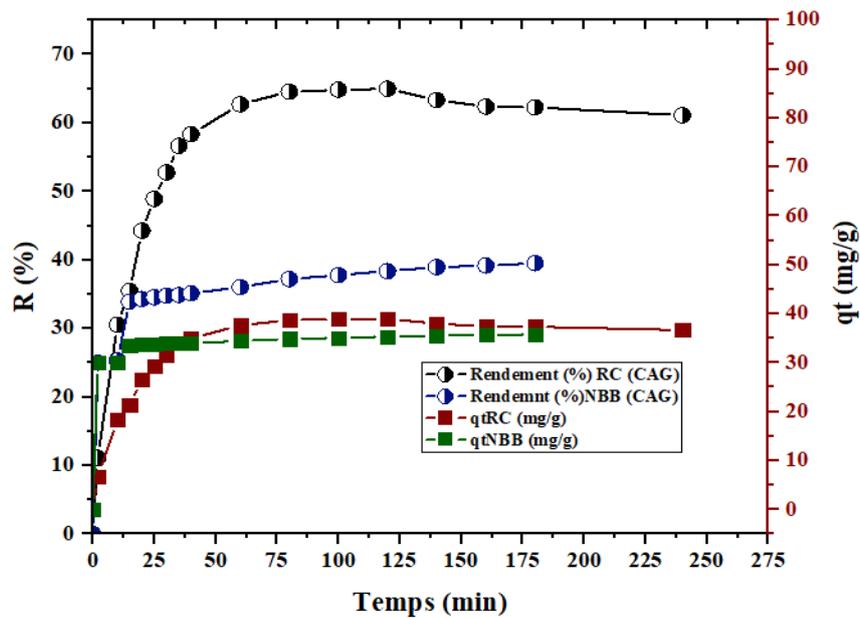


Figure 32 : Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en grains en fonction de la variation du temps d'agitation. ([RC] = 30 mg/L, [NBB]=20mg/l, CAG=0.5g)

Nos résultats (**Figures 31** et **32**) montrent que l'efficacité d'élimination du RC et du NBB augmentent avec l'augmentation du temps d'agitation jusqu'à des valeurs optimales, puis un équilibre est établi. Le **tableau 13** résume les rendements et les quantités d'adsorption maximale d'élimination du RC et du NBB ainsi que le temps d'équilibrage pour les deux adsorbants testés.

A partir de ces résultats, on peut dire que, la rétention maximale est atteinte après 45 min (CAP) et 240 min (CAG) de temps de contact pour le NBB et 180 min (CAP) et 120 min (CAG) pour le RC. Tandis que, la quantité maximale adsorbée q_t (mg/g) était de 29,33 mg/g (taux d'élimination = 73.33%) (CAP) et 35.81 mg/g (taux d'élimination = 39.53%) (CAG) et de 53,17 mg/g (taux d'élimination = 88.64%) (CAP), et 39.0 mg/g (taux d'élimination = 65%) (CAG) respectivement pour le NBB et le RC. Après cette adsorption ou l'élimination optimale, un équilibre quasi égal est apparu. Ceci, prouve la saturation des sites actifs des deux adsorbants. De même, nous pouvons dire d'une part, que, le pourcentage d'élimination du RC et du NBB par le CAP est supérieure à celui du CAG. Cela pourrait être dû à la surface spécifique du charbon actif en poudre qui est assez importante (de l'ordre de 1 147.48 m^2/g) par rapport à celle du charbon actif en grain (1033.82 m^2/g). D'autre part, la dose d'adsorbant en solution

peut être suffisante, ce qui permet d'assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption pour les colorants testés. De plus, la haute affinité de RC et NBB par rapport à CAP.

Cependant, il est important de noter que nos résultats pourraient être confirmés par certains travaux à savoir :

- **Somasekhara et al., (2012)**, lors de l'élimination de RC par adsorption sur un biomatériau, ils ont constaté que l'équilibre atteint environ à 1, 1.5, 2 et 2.5 heures pour des concentrations de colorant de 25, 50, 75 et 100 mg/L, respectivement.
- **Hu et al., (2010)** et **Somasekhara Reddy, (2006)** ont étudié et ont rapporté que, l'équilibre d'adsorption de RC sur les racines de la quenouille et les coques des fruits de tamarin est atteint respectivement à 3 h et 7 h.
- **Venkat Mane et Vijay Babu, (2013)**, ont enregistré que la cinétique d'adsorption du RC sur la sciure est un processus graduel avec un quasi-équilibre qui atteint en 4 h.
- **Ghasemian et Palizban, (2016)** ont fait une étude comparative entre l'adsorption du colorant azoïque sur nanoparticules de charbon actif (CA) et sur un carbure de silicium ((silicon carbide nanoparticles (SiCNP)) chargé de CA, ils ont révélé que SiCNP-AC présentait un bon potentiel d'adsorption de 78.74 mg/g pour le méthyle orange et 40.16 mg/g pour RC. Ils ont indiqué aussi que, l'équilibre a été atteint après 50 min. Ces chercheurs ont enregistré que l'équilibre est dû à la saturation des sites actifs (moment auquel une adsorption supplémentaire ne peut pas avoir lieu).
- **Chaleshtori et al., (2017)**, lors de l'élimination du colorant azoïque (Acid red 18), en solution aqueuse par adsorption sur charbon actif préparé à partir de coques d'amandes, ils ont enregistré que la capacité maximale d'adsorption est de 44 mg/g, elle s'est produite après 2 h du temps de contact, et que 42.4 % d'élimination a été atteinte pendant 60 min du temps d'équilibre.
- **Vasuki et Karthika (2018)** ont montré pour un temps d'équilibre de 60 min, l'efficacité d'adsorption de la coque de noix de coco (coconut shell (CSC)) et de la noix de Palmyre (palmyra fruit nutshel (PFSC)) pour l'élimination du bleu naphtol noir-B est de 22.4% et 40.11% respectivement.

Selon d'autres travaux (**Munagapati et al., 2018 ; Kaur et Kaur, 2019 ; Ghasemian et Palizban., 2016 et Yadav et al., 2020**), le temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant ; il augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant et inversement.

Ils ont marqué que, le fait que, la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorant vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale du colorant. En conséquence, la hausse de la concentration du colorant accélère la diffusion de ce dernier en raison de l'augmentation des pouvoirs d'attraction du gradient de concentration.

II.2.1.2 Etude des modèles de la cinétique d'adsorption

Les modèles de la cinétique d'adsorption consistent principalement à étudier la relation entre la capacité et le temps d'adsorption dans le processus, c'est-à-dire qu'il s'agit principalement de rechercher la théorie de l'équilibre dynamique d'adsorption ainsi que, la vitesse d'adsorption.

De ce fait, la cinétique d'adsorption implique le transfert de masse et le taux de diffusion de la matière, ce qui permet de comprendre la vitesse du processus d'adsorption et d'explorer le mécanisme d'adsorption grâce à l'analyse de la cinétique. Les modèles couramment utilisés dans la recherche en dynamique sont les modèles du cinétique pseudo premier ordre, pseudo second ordre, Elovich et le modèle de la diffusion intra particulaire.

Les résultats des modèles cités sont présentés dans les courbes des **Figure 33** et **34** et dans le **tableau 13**.

Il est important de noter que, le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption sera choisi selon le facteur de corrélation et l'approche entre la quantité d'adsorption expérimentale et théorique. Donc, plus le facteur de corrélation est élevé et plus la quantité d'adsorption expérimentale ($q_{e, \text{exp}}$) est proche ou égale à la quantité d'adsorption théorique ($q_{e, \text{théo}}$) du modèle, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption. Dans ce contexte, l'analyse de nos résultats (**tableau 14**), permet de dire que :

- Pour le CAP et le CAG les coefficients de corrélation pour les trois modèles testés (pseudo-première ordre, pseudo-second ordre et Elovich) varient de 0.92 à 0.99 aussi bien pour le RC que pour le NBB. Ce coefficient qui est très élevé (proche de 1). De même, pour les valeurs R^2_{adj} de l'ordre de 0,99 sont élevées pour NBB et RC.
- Pour le CAP et le CAG les valeurs moyennes du χ^2 des modèles des cinétiques non linéaires du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et d'Elovich varient de 0.086 à 0.36 (CAP), de 0.99 à 12.2 (CAG) et de 0.067 à 0.21 (CAP), de 0,60 à 3.13 (CAG), respectivement, pour le RC et le NBB. Dans ce cas, pour le RC et le NBB le modèle

d'Elovich représente mieux les données expérimentales que les autres modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.

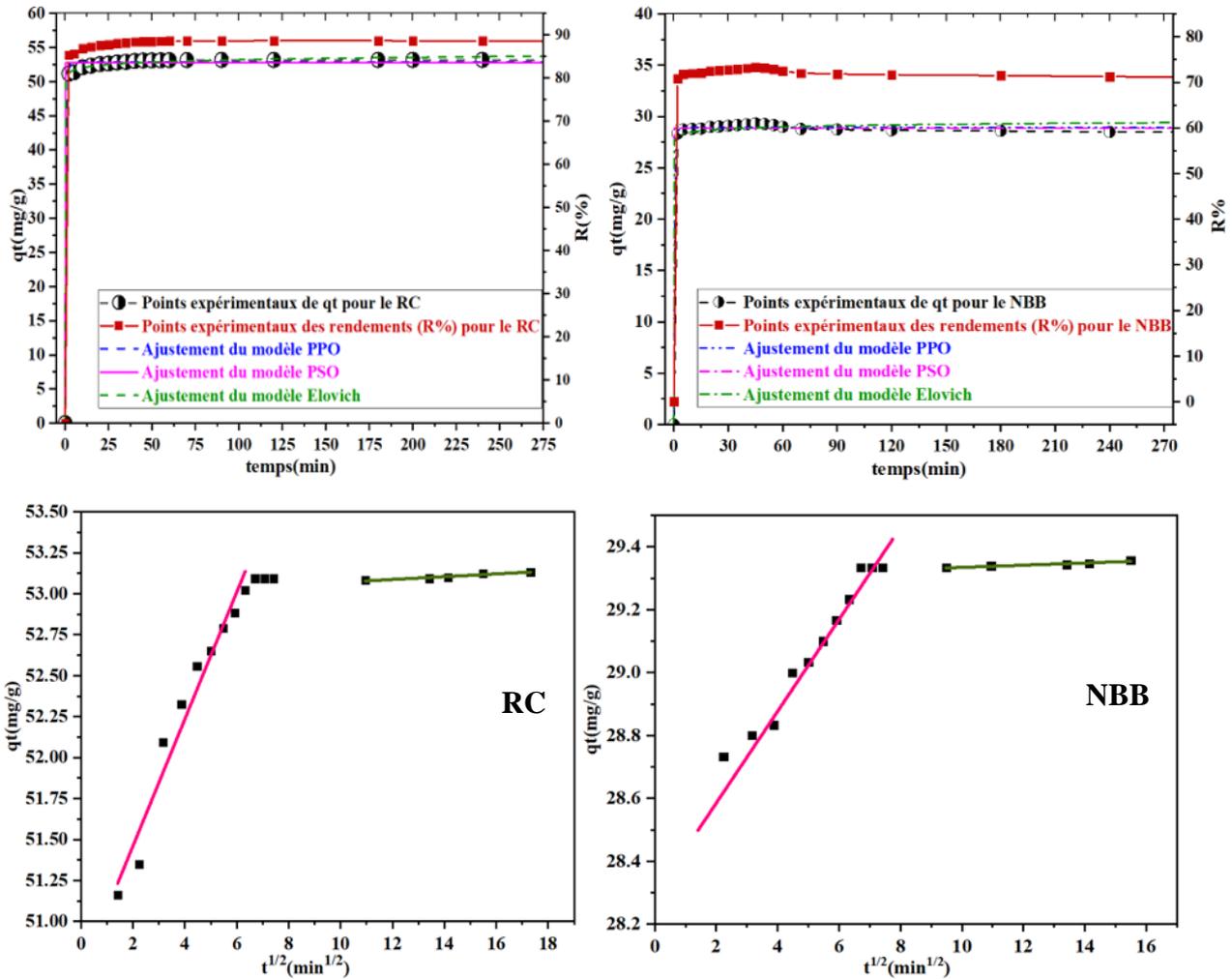


Figure 33 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (conditions expérimentales : [RC] = 30 mg/L, [NBB]=20mg/l, CAP=0.5g)

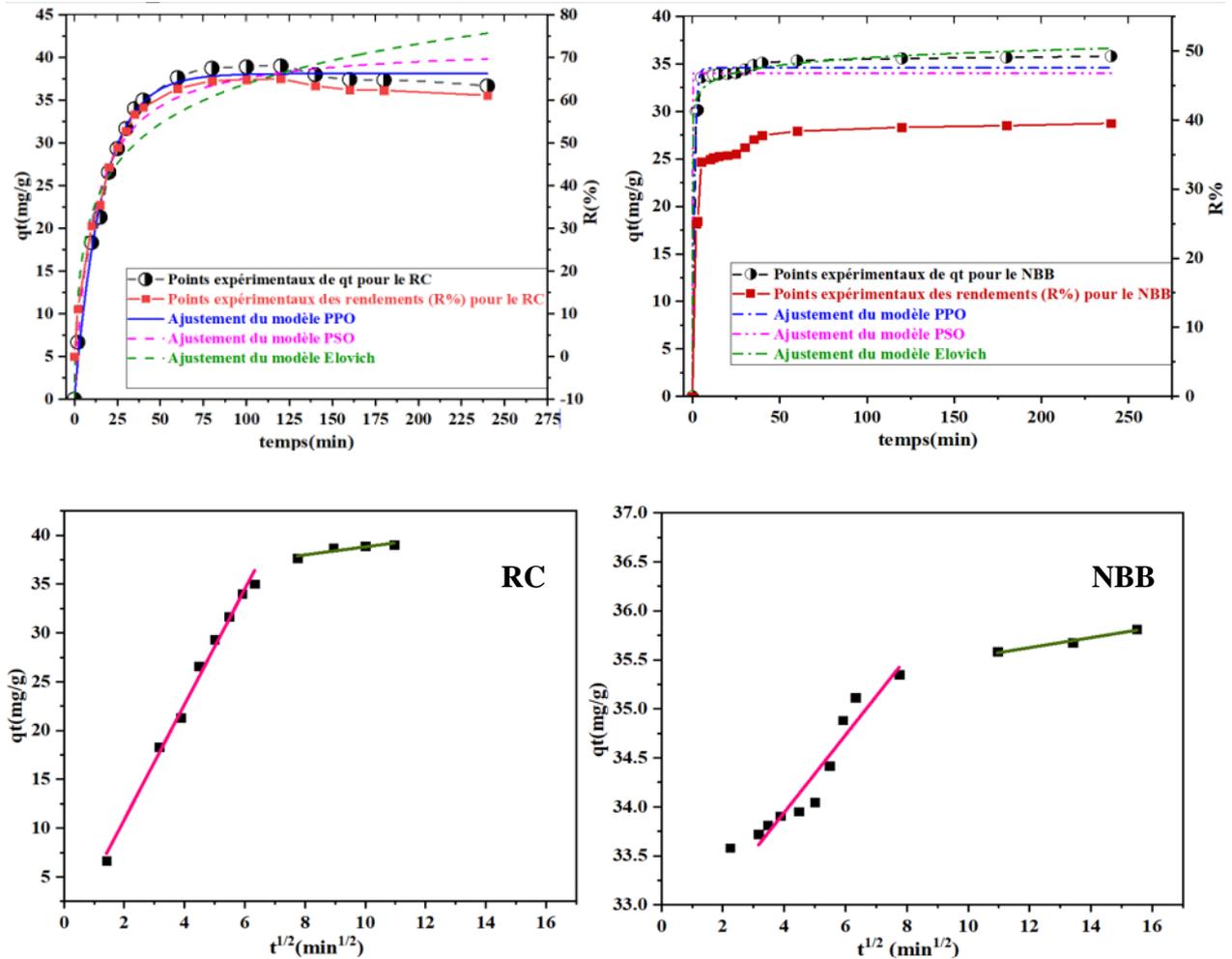


Figure 34 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (conditions expérimentales : [RC] = 30 mg/L, [NBB] =20mg/l, CAG=0.5g)

Cependant, le pseudo-premier ordre pour le RC et le NBB était plus performant que le pseudo-second ordre et Elovich. Parce que, nos résultats montrent que la quantité adsorbée expérimentale ($q_{e \text{ exp}}$) (53.17 mg/g) (CAP) ; (39.0 mg/g) (CAG) pour le RC et (29,33 mg/g) (CAP) ; (35.81) (CAG) pour le NBB était plus proche aux valeurs de la quantité d'adsorption calculée pour le modèle théorique ($q_{e \text{ théo}}$) du pseudo-premier ordre (RC = 52,85 mg/g (CAP); 38.11 mg/g (CAG)) et (NBB = 28,90 mg/g (CAP); 34.58 mg/g (CAG)), qu'aux valeurs du pseudo-second ordre.

Le phénomène de diffusion a été démontré en portant la quantité adsorbée de RC et NBB (qt (mg/g) en fonction de $t^{1/2}$, (**Figure 33 et 34**). Ces Figure montrent l'existence de deux étapes, la première est rapide en raison du grand nombre de sites actifs à la surface de l'adsorbant disponibles pour atteindre les molécules, ce qui conduit à une adsorption très efficace. La deuxième étape d'adsorption est plus lente. Le tableau 1 présente les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire. Ces valeurs ont enregistré des constantes de vitesse de diffusion pendant la première étape étaient plus élevés que la deuxième étape, ce qui prouve que la vitesse de la première phase de la cinétique est rapide.

Selon **Weber et Morris (1963)**, si $C=0$ la parcelle passe par l'origine, la diffusion intra-particule est la seule étape de contrôle. Si la courbe $qt = f(t^{1/2})$ ne passe pas par l'origine, "C" sera différent de zéro. Ceci prouve l'existence de l'effet de la couche limite de diffusion (c'est-à-dire l'adhésion à la surface de la diffusion externe et de la couche limite de diffusion). Ainsi, la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle de l'adsorption et de la vitesse d'adsorption. L'adsorption et le taux d'adsorption sont contrôlés par un autre mécanisme. Suite à notre analyse, les lignes obtenues (**Figure 33 et 34**) ne passent par l'origine et la double linéarité est bien observé sur la courbe $qt = f(t^{1/2})$ pour le CAP et le CAG testés aussi bien pour RC que celui du NBB.

Tableau 14 : Paramètres des modèles cinétiques d'adsorption pour le RC et le NBB sur le CAP et le CAG. ([RC] = 30 mg/L ; [NBB] = 20 mg/L ; adsorbant = 0.5 g/L)

Pseudo-premier-order (PFO) :		$q_t = q_e(1 - e^{-k_1t})$						Pseudo-second-order (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	RSS	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	RSS
RC	CAP	53.17	52.85	1.71	0.998	0.21	0.998	52.76	-3.83	0.997	0.36	0.997
	CAG	36.67	38.1	0.06	0.993	0.993	0.992	41.6	0.002	0.977	3.4	0.975
NBB	CAP	29.33	28.91	1.95	0.998	0.067	0.998	28.88	2.128	0.998	0.08	0.997
	CAG	32.31	34.58	0.882	0.988	0.947	0.987	33.99	8.66	0.961	3.13	0.958
Elovich :				$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t)$				Diffusion Intraparticule : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$				
		β (mg/g)	α (mg/g.min)	R^2	χ^2	RSS	$K_{int,1}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2 RSS	$K_{int,2}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2 RSS
RC	CAP	1.97	1.85	0.999	0.08	0.999	0.38	50.68	0.95	0.008	52.98	0.9
	CAG	0.147	15.6	0.917	12.18	0.912	5.9	-0.93	0.991	0.4	34.71	0.8
NBB	CAP	3.67	8.89	0.995	0.21	0.994	0.14	28.29	0.94	0.003	29.29	0.89
	CAG	0.882	5.22	0.992	0.59	0.992	0.39	32.36	0.91	0.05	35.01	0.97

II.3 Détermination de l'effet du pH initial

Le pH d'une solution ($pH_{Solution}$) joue un rôle très important dans la dégradation des polluants chimiques, parce qu'il modifie leurs propriétés physiques par ionisation des groupements fonctionnels. Toutefois, certains colorants, notamment les indicateurs colorés, changent de couleur en fonction du pH du milieu. Pour atteindre nos objectifs de recherche, les essais ont été effectués en présence d'une concentration constante de NBB (20 mg/L), de RC (30 mg/L) et de 0,5 g/L de CAP et de CAG. Toute en variant le pH de 2 à 12. Ce dernier est maintenu constant tout au long du temps d'équilibre. À l'équilibre les résultats obtenus sont présentés sur les courbes de **la figure 35**.

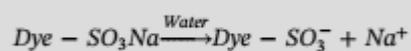
Avant de marquer nos observations et nos confirmations de l'ensemble de nos résultats, il est très important de signaler que, lors de la réalisation de notre étude concernant l'influence du pH sur le traitement chimique des deux colorants testés, la coloration des solutions a resté stable quel que soit la variation du pH pour le NBB. Mais pour le RC on a marqué qu'avec la variation

du pH du 2 à 10, la solution change du rouge au bleu foncé. Cette observation pourra être confirmée par certains chercheurs (Annadurai et al., 2002 ; Merzoug, 2014) qui suggèrent que le RC colorant diazo (pH libre = 7) change du rouge au bleu foncé, de même qu'à pH supérieur à 10 ; donc, le RC rouge d'origine, change de coloration.

Les courbes de la figure 35 montrent que l'adsorption des colorants Naphtol Bleu Black et du RC dépend du pH du milieu aussi bien pour le CAP que celui en grains. Des taux d'élimination élevés des deux colorants ont été observés dans la gamme du pH allant de 2 à 4 (>90% et >80% (CAP) et >50%, <50% (CAG), respectivement pour RC et NBB. Ceci, suggère que le milieu acide était très favorable au processus d'adsorption du NBB et du RC sur les deux types des charbons actifs.

- À $pH < p_{HPZC}$ ($p_{HPZC} = 6.5$ (CAP) ; $p_{HPZC} = 6.4$ (CAG)), la capacité d'adsorption est élevée des deux colorants parce que ce milieu (acide) conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, ce qui donne au matériau des charges de surface positives, possédant de fortes attractions électrostatiques apparaissent alors entre les sites positifs de la surface de l'adsorbant et les charges anioniques des molécules de RC et du NBB d'où la forte capacité d'adsorption qui dépassent les 50% en particulier pour le CAP.
- À $pH > p_{HPZC}$, ($p_{HPZC} = 6.5$ (CAP) ; $p_{HPZC} = 6.4$ (CAG)), la déprotonation a lieu, ce qui diminue la diffusion et l'adsorption. Ceci traduit automatiquement à une diminution dans le taux de la décoloration des milieux réactionnels.

Cependant nos résultats pourraient être confirmés par les explications qui ont été proposés par : Munagapati et al., (2018) ont bien étudié dans la plage de pH 3.0 à 10.0, l'élimination des colorants anioniques (Reactive Black 5 (RB5) et le Rouge Congo (RC)) en solutions aqueuses par utilisation d'un charbon en poudre à base de la peau de banane que l'adsorption est maximale de RB5 et RC s'est produite à pH 3,0 (26,9 et 146,7 mg/g pour RB5 et RC, respectivement, puis a diminué à mesure que le pH augmentait de 3.0 à 10.0. Cela peut s'expliquer par le fait que dans les solutions aqueuses, le colorant anionique existe sous forme dissociée sous forme d'ions de colorant anionique selon l'équation suivante (Munagapati et al., 2018) :



Les mêmes auteurs signalent qu'au mesure le pH augmente, provoque l'existence d'un excès d'ions OH^- en solution peut entrer en compétition avec les colorants anioniques. Par

conséquent, la capacité d'adsorption diminue suite à la décroissance des nombres de sites chargés positivement sur la surface de l'adsorbant.

Dalhatou (2014), qui a bien enregistré que : La taille de la molécule du NBB et la présence des nombreux groupements fonctionnels (deux sulfonâtes, une amine et un hydroxyle fixé sur le naphthalène) rendent la mise en exergue de l'effet du pH sur sa dégradation un peu plus complexe. Toutefois, la forte solubilité du NBB prévoit sa décoloration au cœur de la solution. À pH 3, les groupements sulfonâtes subissent une protonation augmentant ainsi l'hydrophobicité du composé. Dans ces conditions, le NBB est plus proche de l'interface solide-liquide, ce qui permet que sa décoloration ait lieu au voisinage de l'interface solide-liquide, améliorant ainsi son taux de conversion. À pH égal à 10,8 la molécule du NBB passe sous une forme déprotonée et ionique, il devient dans ces conditions plus hydrophiles et le taux de la décoloration devient moins efficace qu'en milieu acide.

Cependant, nos résultats pourraient être confirmés par les travaux de (**Annadurai et al, 2002 ; Batzias et Sidiras, 2004 ; El-Haddad et al., 2013 ; Ma et al, 2020 ; Somasekhara et al, 2013 ; Merzoug, 2014 ; Dalhatou et al, 2015 ; Ferkous et al, 2015**) qui ont été réalisés sur l'effet du pH au cours de la décoloration des solutions synthétiques et des eaux résiduaires par différents matériaux adsorbants. Ces auteurs ont bien suggéré que le phénomène d'adsorption est influencé par le pH du milieu. Dans un milieu acide la capacité d'adsorption est significative. Tandis que, dans un milieu alcalin l'adsorption subit un mécanisme extrêmement difficile à décolorer.

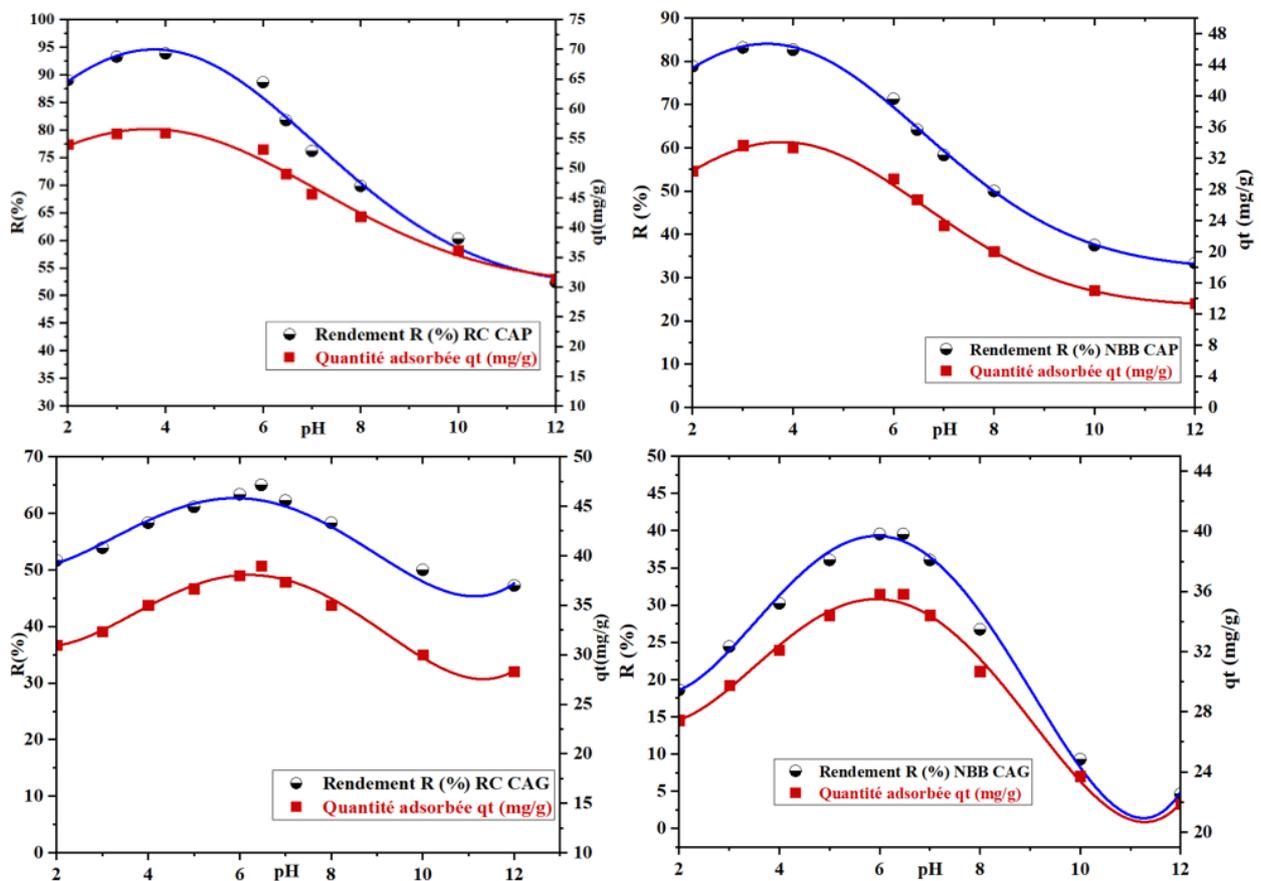


Figure 35 : Effet de pH_{Solution} sur l'élimination de RC et NBB par adsorption sur CAP (a) et CAG (b) ($[RC] = 30 \text{ mg/L}$; $[NBB] = 20 \text{ mg/L}$; $CA = 0,5 \text{ g}$).

II.4 Détermination de l'effet de la concentration initiale de RC et NBB avec une dose fixe de charbon actif

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en RC et NBB, des expériences ont été menées à une dose fixe de 0,5 g/L en CAP et en CAG avec l'accroissement de la concentration de RC et de NBB de 10 à 100 mg/L. Les teneurs résiduelles en RC et NBB des échantillons traités ont été mesurés après 45 min (CAP) et 240 min (CAG) de temps de contact pour le NBB et 180 min (CAP) et 120 min (CAG) pour le RC.

Les rendements d'élimination des deux colorants testés sont présentés sur les courbes de la Figure 36.

Au regard de nos résultats (Figure 36) on observe qu'il y'a une augmentation dans l'élimination du RC et du NBB jusqu'à un optimum (pour des concentrations de 10 à 30 mg/L).

Puis une diminution remarquable est enregistrée (pour des concentrations supérieures à 30 mg/L et jusqu'à 100 mg/L) aussi bien pour le CAP que celui en grains. Après agitation qui correspond aux temps d'équilibres précités les taux de décoloration sont de 65%-88.64% et 39.53%-73.33% respectivement pour le RC et pour le NBB (**tableau 13**).

Selon nos résultats nous pourrions dire que :

- Pour les faibles concentrations en colorants testés et avec 0.5 g/L du matériau adsorbant, CAP ou bien CAG, il y aura la présence des sites de liaison disponibles à la surface de l'adsorbant. Ce qui favorise un rendement d'élimination importante.
- Pour les fortes concentrations en colorants testés et avec 0.5 g/L du matériau adsorbant, CAP ou bien CAG, il aura une insuffisance de sites actifs disponibles et/ou nécessaires à la décoloration. Donc, l'augmentation de la concentration du colorant dans les milieux réactionnels à un effet inhibiteur sur le procédé de la décoloration que nous avons adopté.

Des recherches similaires sur l'élimination de l'Acid red 18 (colorant azoïque) d'une solution aqueuse par adsorption sur du charbon actif préparé à partir de la coquille d'amande. **Chaleshtori et al., (2017)**. Cependant, nos résultats sont en accord avec les études précédentes de **(Karthika et Vasuki, 2018 ; Somasekhara et al., 2012 ; Lagergren et al., 1898)**, qui soulignent que la concentration initiale du colorant dans la phase liquide affecte significativement le processus d'adsorption. L'impact dépend de plusieurs paramètres, tels que la nature du colorant et du milieu réactionnel, la présence ou la disponibilité des groupes fonctionnels à la surface de l'adsorbant, ainsi que, la capacité d'adsorption du colorant. Dans la plupart des cas, l'augmentation de la concentration initiale de colorant se traduit par une augmentation du colorant adsorbé par unité de masse d'adsorbant jusqu'à ce qu'un plateau soit atteint ou une diminution globale de l'efficacité d'élimination apparaisse.

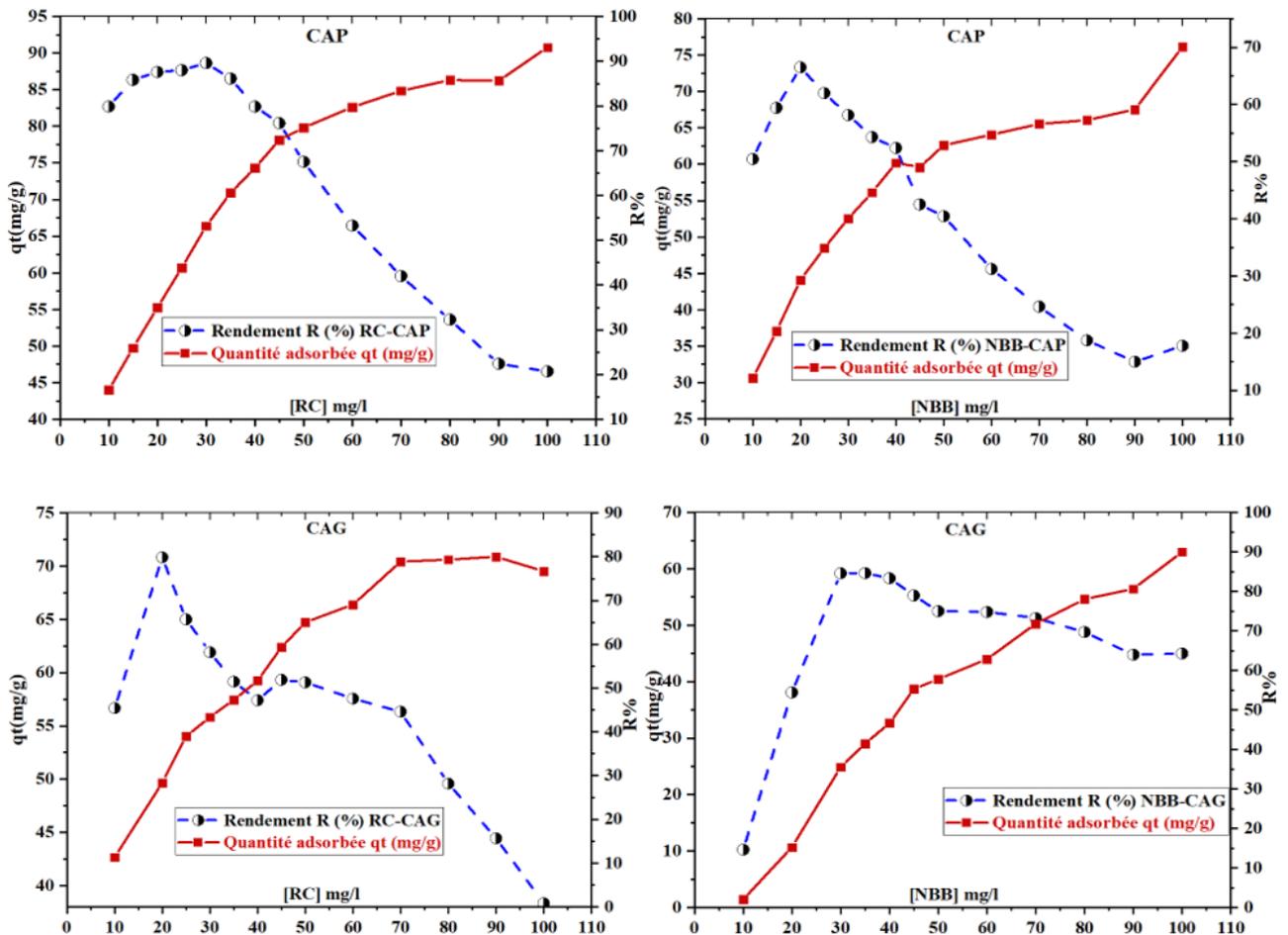


Figure 36 : l'effet de la concentration initiale de RC et NBB avec une dose fixe de charbon actif (0.5g) ; CAP
CAG

II.5 Étude des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption consiste à étudier la relation entre la quantité de colorant adsorbée à une température constante et sa concentration en solution à l'équilibre. De nombreuses isothermes décrivent la sorption telles que Langmuir, Freundlich, Brunauer–Emmett–Teller, Toth, Temkin, Redlich–Peterson, Sips, Frumkin, Harkins–Jura, Halsey, Henderson et Dubinin–Radushkevich. Selon les modèles de [Langmuir \(1918\)](#), [Freundlich \(1906\)](#) et [Dubinin–Radushkevich \(1974\)](#), les isothermes sous leurs formes non linéaires ont été choisies dans notre étude en vue d'interpréter nos données expérimentales. Tous les modèles isothermes sont illustrés graphiquement dans la [Figure 37](#) respectivement pour RC et NBB avec une bonne corrélation ($R^2_{adj} > 0,80 \cong 1$). Il indique la haute affinité de l'adsorbant CAP et le CAG vers le RC et le NBB en solution. De ce fait, les paramètres d'isotherme sont répertoriés dans le [tableau 15](#). Suite à l'ensemble de nos résultats, nous pouvons dire :

Le modèle d'isotherme de Langmuir ($R^2_{adj}=0.93$ RC ; $R^2_{adj}=0.93$ NBB) ($R^2_{adj}=0.94$ RC ; $R^2_{adj}=0.93$ NBB) est plus approprié par rapport au R^2_{adj} de Freundlich et Dubinin-Radushkevich ($R^2_{adj}=0.8$ RC ; $R^2_{adj}=0.88$ NBB) ($R^2_{adj}=0.81$ RC ; $R^2_{adj}=0.87$ NBB) et ($R^2_{adj}=0.97$ RC ; $R^2_{adj}=0.86$ NBB) ($R^2_{adj}=0.66$ RC ; $R^2_{adj}=0.93$ NBB) respectivement pour le CAP et le CAG. Le modèle isotherme de Langmuir correspond à la formation d'une adsorption monocouche entre le RC et le NBB sur la surface des matériaux adsorbants. La capacité d'adsorption maximale du CAP, ($q_{max} = 70.64$ mg/g pour le NBB et 97.22 mg/g pour RC), et ($q_{max} = 190.6$ mg/g pour le NBB et 175.77 mg/g pour RC) du CAG est plus élevée que celle de Dubinin- et Radushkevich a montré dans le **tableau 15**. Les valeurs calculées de R_L étaient respectivement de (CAP) 0,075 à 0,46, et (CAG) 0,034 à 0,26, pour le NBB et le RC, cette fourchette est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que les adsorptions des deux colorants testés étaient favorables pour le CAP et le CAG.

Pour le modèle d'isotherme de Freundlich, il a été observé que la valeur de n est de 0.2724 (CAP), 1.67 (CAG) et 0,302 (CAP), 0.7 (CAG) respectivement pour RC et NBB, ce qui est inférieur à 1. Ce paramètre montre que l'adsorption est favorable de l'adsorbat et de l'adsorbant. De même, les valeurs de kF (constante de Freundlich) sont supérieures à 1, indiquent que l'adsorption est favorable et physique.

Pour le modèle Dubinin–Radushkevich, l'énergie d'adsorption sur CAP et CAG des deux colorants testés à une température de $T = 293 \pm 1$ K, était de 0.310 et 0.605 kJ/mol pour le CAP et de 0.084 et 0.053 kJ/mol pour respectivement pour la NBB et la RC. Ces valeurs indiquent la prédominance des réactions physiques d'adsorption, parce que ($E < 8$ kJ/mol) suggère la nature physique des interactions d'adsorption. Encore une fois, nous avons confirmé ce qui a été obtenu avec le modèle de Freundlich ($kF > 1$).

Plusieurs autres études ont rapporté, si la valeur de E est inférieure à 8 kJ/mol, l'adsorption suit la sorption physique. Si la valeur de E est comprise entre 8 et 16 kJ/mol, l'adsorption présentant un échange chimique d'ions et si elle est supérieure à 40 kJ/mol présentant un mécanisme de chimisorption ([Vunain et al., 2017](#) ; [Wong et al., 2018](#)).

L'ensemble de nos résultats sont comparables à certains travaux tels que :

[Karthika et Vasuki, \(2018\)](#) ont travaillé sur l'élimination par adsorption des effluents de colorants synthétiques par utilisation des déchets de sagou comme adsorbant à faible coût.

[Ayanda et al., \(2018\)](#) sur le comportement de l'adsorption du kaolin pour le colorant noir

d'amidon en solution aqueuse. [Munagapati et al., \(2018\)](#), ont testés l'élimination des colorants anioniques (Réactive noir 5 et Rouge Congo) en solutions aqueuses par utilisation de la peau de banane comme adsorbant en poudre. [Benammar et al., \(2021\)](#) ont étudiés l'élimination des deux colorants RC et NBB en solutions aqueuses par adsorption sur charbon actif. Ils ont intéressé à la caractérisation, étude de la cinétique et l'équilibre des modèles non linéaires.

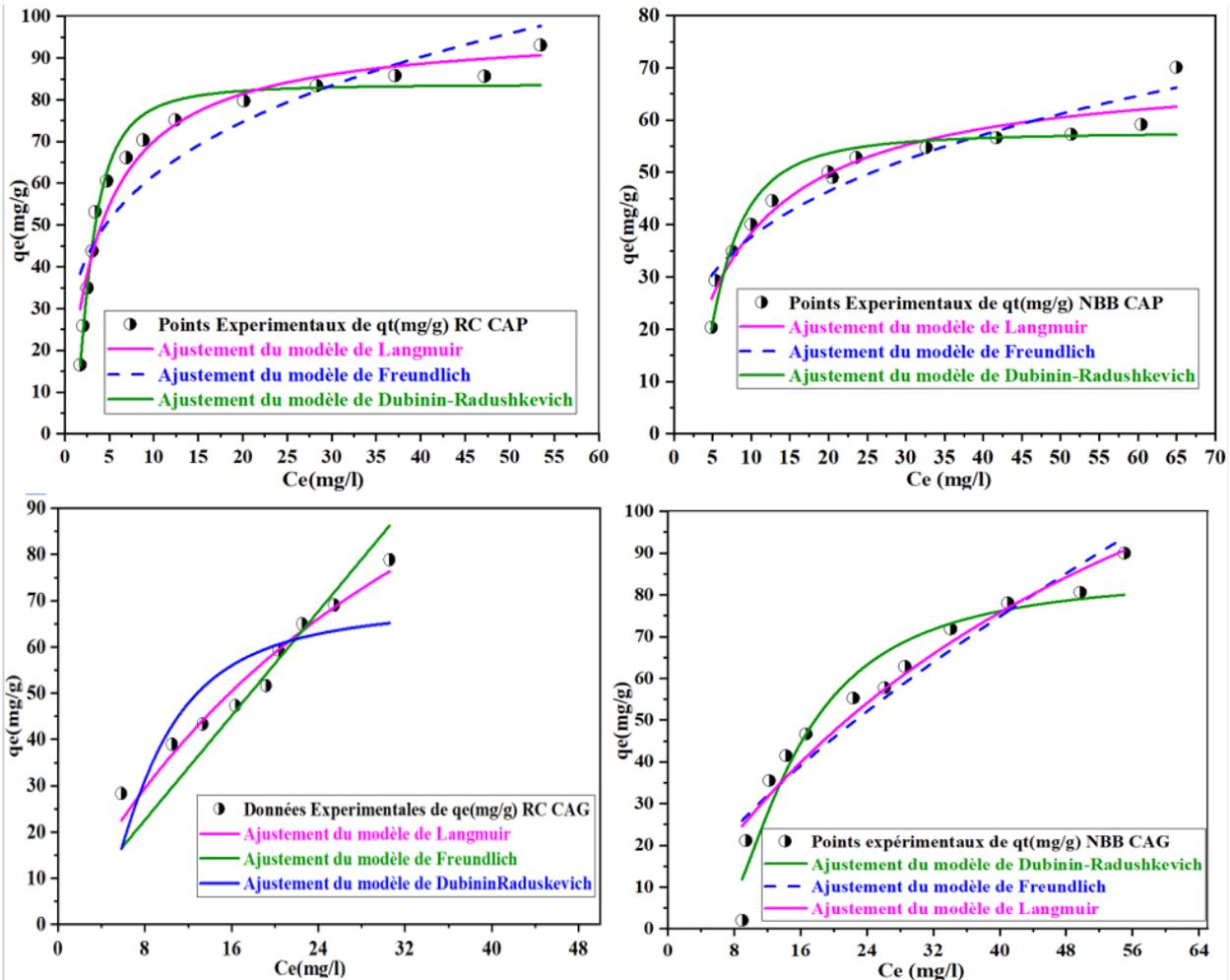


Figure 37 : Isothermes étudiés pour l'adsorption de RC et NBB sur les deux charbons actifs testés

Tableau 15 : Les paramètres des isothermes pour l'adsorption de RC et NBB sur le CAP et le CAG

isothermes	Rouge Congo		Naphtol Blue Black	
	CAP	CAG	CAP	CAG
Langmuir				
Q_{0max} , mg/g	97.22	175.77	70.64	190.60
k_1 , 1/m	0.257	0.025	0.120	0.016
$R2adj$	0.938	0.947	0.936	0.93
R^2	0.942	0.954	0.942	0.91
X^2	36.53	13.37	11.691	65.65
Freundlich				
k_F , ((mg/g)/(mg/L)) n	33.01	1.67	18.794	5.466
n	0.2724	1.67	0.302	0.7
$R2adj$	0.8	0.81	0.886	0.875
R^2	0.82	0.83	0.896	0.887
X^2	114.47	48.17	20.89	82.65
Dubinin–Radushkevich				
q_{DR} , mg/g	83.68	69.14	57.623	84.70
K_{DR} , mol ² /kJ ²	7.89	57.55	5.188×10^{-6}	175.85
$R2adj$	0.97	0.66	0.865	0.933
$R2$	0.97	0.7	0.877	0.939
X^2	17.42	85.06	24.712	44.527
E , kJ/mol	0.605	0.084	0.310	0.053

II.6 Effet de la variation du charbon actif

L'étude de la variation de la masse de l'adsorbant nous a permis de déterminer la quantité minimale nécessaire et adéquate du matériau pour adsorber le contaminant concerné par l'étude. Pour cela, une série de solutions de colorants a été préparée avec des concentrations initiales fixes de 30 mg/l et 20 mg/l pour le RC et le NBB, respectivement. Ensuite, différentes doses de charbon actif en poudre et granulés ont été introduites (0.1 à 2 g/l). On agite le mélange pendant le temps de contact qui correspond au temps d'équilibre à chaque essai (essais de la cinétique). Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes de la **figure 38**.

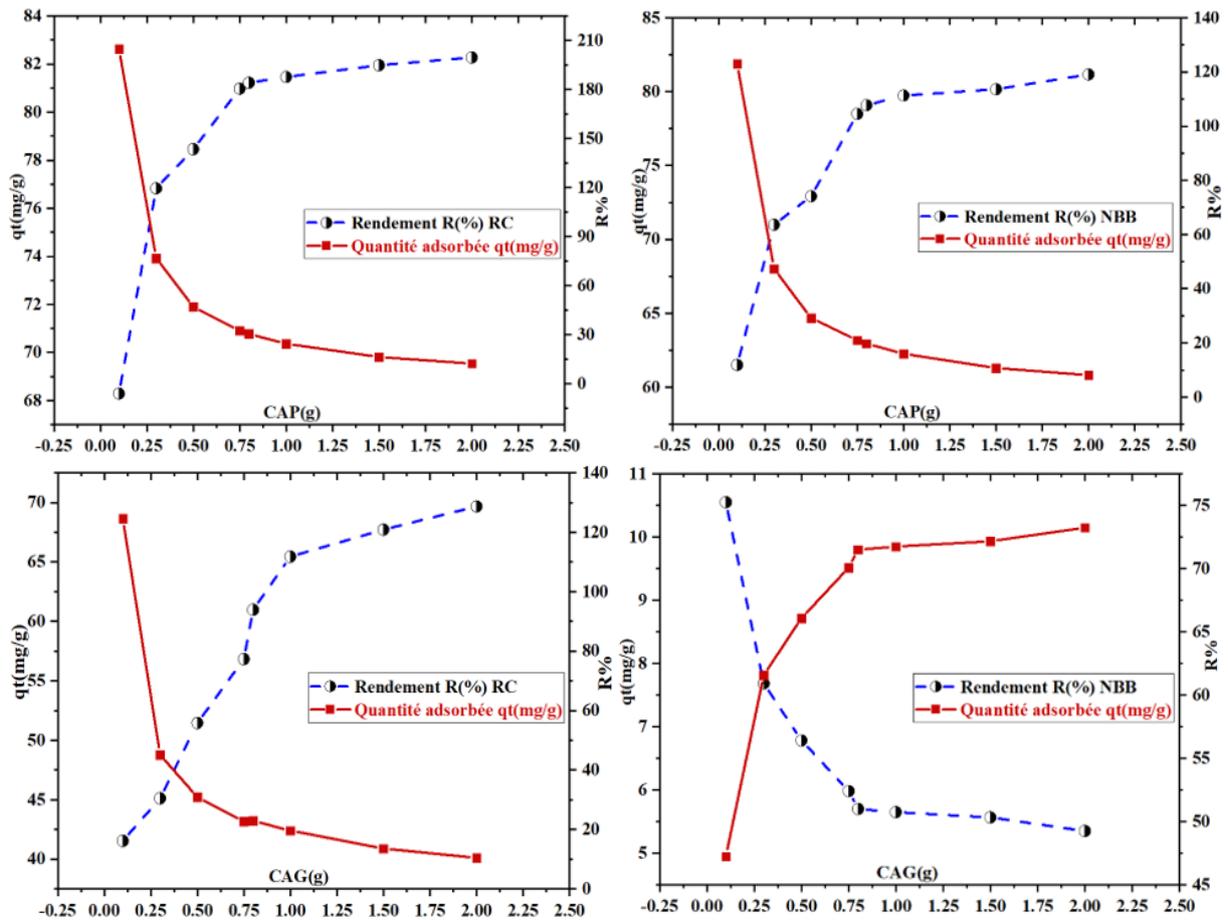


Figure 38 : Effet de la variation de la masse d'adsorbant (CAP et CAG) sur l'élimination des colorants Rouge Congo et Naphtol Blue Black

La Figure 38 illustre les résultats de l'élimination des deux colorants azoïques testés le RC et le NBB avec la variation des doses du charbon actif en poudre et en grains. Il ressort de cette variation que :

Le pourcentage d'élimination du RC et du NBB augmente significativement avec l'augmentation du dosage du charbon actif aussi bien en poudre que celui en grains jusqu'à une valeur de l'ordre de 0.75g respectivement pour le CAP que celui en grains, ensuite nous enregistrons une lente augmentation du rendement d'adsorption. Ces résultats pourraient être justifiés par le fait que la surface spécifique d'adsorption est largement suffisante à la décoloration et/ou et à la disponibilité d'un plus grand nombre de sites d'adsorption. C'est à dire les sites actifs d'adsorption augmentent au fur et à mesure que la dose d'adsorbant augmente (Hameed et al, 2009 ; Patil et al, 2010 ; Lafi et al, 2019 ; Dbik et al, 2019). De même, nos résultats (Figure 37) montrent que cette décoloration est accompagnée par une diminution dans

la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse du CAP et le CAG. Selon [Hameed et al, \(2009\)](#) ; [Yang et al, \(2020\)](#), ceci peut être due à sites actifs excessifs ne peuvent être occupé par le RC et le NBB.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'effet synergique et du pouvoir adsorbant de deux charbons actifs commerciaux CAP et CAG dans le procédé d'adsorption des colorants azoïques le RC et le NBB. Dans ce chapitre, nous nous sommes procédés à l'étude de l'incidence du temps d'agitation, du pH de la solution, de la teneur initiale en colorant ainsi que de l'effet de la variation de la masse du charbon sur le procédé de décoloration que nous avons adopté sur des solutions synthétiques de RC et de NBB. De plus, la modélisation de la cinétique et des isothermes d'adsorption a été réalisé au cours de nos expériences.

- L'effet du temps de contact sur l'adsorption des deux colorants testés, NBB et RC, a été efficacement évalué en augmentant le temps de contact. La rétention maximale est atteinte après des temps de contact de 45 min (CAP) et 240 min (GAC) pour NBB et 180 min (CAP) et 120 min (GAC) pour RC.
- Les valeurs moyennes du χ^2 des modèles des cinétiques pour le CAP et le CAG montrent que le modèle d'Elovich représente mieux les données expérimentales que les autres modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre.
- Ainsi, nos résultats obtenus de la quantité adsorbé expérimentale ($q_{e \text{ exp}}$) qu'était plus proche aux valeurs de la quantité d'adsorption calculée pour le modèle théorique ($q_{e \text{ théo}}$) de pseudo premier ordre, révèlent que le pseudo-premier ordre pour le RC et le NBB était plus performant que le pseudo-second ordre et Elovich.
- L'étude de l'effet du pH a révélé que l'adsorption des colorants NBB et RC est dépendante du pH de la solution. Des taux importants d'élimination des deux colorants ont été observés dans des solutions avec un pH compris entre 2 et 4 dépassants les 50% en particulier pour le RC.
- Les différents résultats concernant l'effet de la concentration initiale de RC et NBB, montrent que la concentration de colorant a un effet certain sur la décoloration (enlèvement de la couleur). Plus, la concentration de polluant est importante, plus la décoloration est ralentie, ce qui est prévu.

- Le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour décrire l'adsorption de RC et de NBB sur les deux CA par rapport au modèle de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich. Alors que pour l'adsorption de RC sur le CAP et de NBB sur le CAG, le modèle de Dubinin-Radushkevich montrent une bonne corrélation ($R^2_{adj} > 0.9$).
- Nos résultats ont bien enregistré que l'augmentation de la masse de l'adsorbant induit une augmentation dans les rendements d'élimination des colorants.
- Parallèlement, les résultats obtenus indiquent que cette dégradation des colorants est accompagnée d'une diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la masse de CAP et de CAG.

Références bibliographiques

- Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J. 2002.** Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 263-274.
- Ayanda, O. S., Sodeinde, K. O., Okolo, P. O., Ajayi, A. A., Nelana, S. M., Naidoo, E. B. 2018.** Adsorptive behavior of kaolin for amido black dye in aqueous solution. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(3), 1233.
- Batzias, F. A., Sidoras, D. K. 2004.** Dye adsorption by calcium chloride treated beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Journal of Hazardous Materials*, 114(1-3), 167-174.
- Benammar, H. S., Guergazi, S., Youcef, S., Youcef, L. 2021.** Removal of Congo red and Naphthol blue black dyes from aqueous solution by adsorption on activated carbon. Characterization, kinetic and equilibrium in nonlinear models studies. *Desalination and water treatment* 221: 396-405.
- Chaleshtori, A. N., Meghaddam, F. M., Sadeghi, M., Rahimi, R., Hemati, S., Ahmadi, A. 2017.** Removal of Acid Red 18 (Azo-Dye) from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal prepared from almond shell. *Journal of Environmental Science and Management*, 20(2).
- Dalhatou, S. 2014.** Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- Dalhatou, S., Pétrier, C., Laminsi, S., Baup, S. 2015.** Sonochemical removal of naphthol blue black azo dye : influence of parameters and effect of mineral ions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12, 35-44.
- Dbik, A., Bentahar, S., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A. 2019.** Adsorption of Congo red dye from aqueous solutions using tunics of the corm of the saffron. *Materials Today: Proceedings*.
- Dubinín, M. M., Radushkevich, L.V. 1974.** Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR*, 55. 331–333.
- El Haddad, M., Slimani, R., Mamouni, R., ElAntri, S., Lazar, S. 2013.** Removal of two textile dyes from aqueous solutions onto calcined bones. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 14(1), 51-59.
- Ferkous, H., Hamdaoui, O., Merouani, S. 2015.** Sonochemical degradation of naphthol blue black in water : Effect of operating parameters. *Ultrasonics sonochemistry*, 26, 40-47.
- Freundlich, H. 1907.** Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 57(1), 385-470.

- Ghasemian, E., Palizban, Z. 2016.** Comparisons of azo dye adsorptions onto activated carbon and silicon carbide nanoparticles loaded on activated carbon. *International journal of environmental science and technology*, 13, 501-512.
- Hameed, B. H. 2009.** Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of hazardous materials*, 162. 939-944.
- Ho, Y., McKay, G. 1999.** "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* 34 (5): 451-465.
- Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S. 2010.** Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root. *Journal of Hazardous materials*, 173(1-3), 292-297.
- Karthika, M., Vasuki, M. 2018.** "Adsorptive Removal of Synthetic Dye Effluent Using Sago Waste as LowCost Adsorbent." *International Journal of Waste Resources* 8 (3).
- Kaur, R., Kaur, H. 2019.** Adsorptive Removal of Amido Black 10B from Aqueous Solution using Stem Carbon of *Ricinus communis* as Adsorbent. *Asian Journal of Chemistry*, 31. 1071-1076.
- Lafi, R., Montasser, I., Hafiane, A 2019.** Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen containing functional groups and its regeneration. *Adsorption Science & Technology*, 37, 160–181.
- Lagergren, S. 1898.** "about the theory of so-called adsorption of soluble substances." *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar* 24: 1-39.
- Langmuir, I. 1918.** "the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *Journal of the American Chemical Society* 40: 1361-1403.
- Ma, M., Ying, H., Cao, F., Wang, Q., Ai, N. 2020.** Adsorption of congo red on mesoporous activated carbon prepared by CO₂ physical activation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(4), 1069-1076.
- Mane, V. S., Babu, P. V. 2013.** Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(1), 81-88.
- Merzoug, N. N. 2014.** Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. University of Souk Ahras.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. S. 2018.** Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.
- Patil, A. K., Shrivastava, V. S. 2010.** Alternanthera bettzichiana plant powder as low cost adsorbent for removal of Congo red from aqueous solution. *International Journal of ChemTech Research*, 2(2), 842-850.

- Somasekhara Reddy, M. C. 2006.** Removal of direct dye from aqueous solutions with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste. *Journal of scientific & industrial research*, 65(5), 443-446.
- Somasekhara Reddy, M. S., Sivaramakrishna, L., Reddy, A. V. 2012.** The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of hazardous materials*, 203, 118-127.
- Vunain, E., Kenneth, D., Biswick, T. 2017.** "Synthesis and characterization of low-cost activated carbon prepared from Malawian baobab fruit shells by H₃PO₄ activation for removal of Cu(II) ions: equilibrium and kinetics studies." *Applied Water Science* 7: 4301-4319.
- Weber, W. J., Morris, J. C. 1963.** "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." *Sanitary Engineering Division* 89 (2): 31-60.
- Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., Mohamed, N. B. 2018.** "Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 26: 1003-1011.
- Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. 2009.** "Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems." 150: 366-373.
- Yadav, S., Asthana, A., Chakraborty, R., Jain, B., Singh, A. K., Carabineiro, S. A., Susan, M. A. B. H. 2020.** Cationic dye removal using novel magnetic/activated charcoal/ β -cyclodextrin/alginate polymer nanocomposite. *Nanomaterials*, 10(1), 170.
- Yang, Y., Yang, M., Zheng, Z., Zhang, X. 2020.** Highly effective adsorption removal of perfluorooctanoic acid (PFOA) from aqueous solution using calcined layer-like Mg-Al hydrotalcites nanosheets. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 13396-13408.

Partie II: *Partie Expérimentale*

***Chapitre III: application du
procédé d'adsorption à
l'élimination du Rouge Congo et
du Naphtol Blue Black des
effluents industriels***

III.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de tester les performances du charbon actif en poudre et en grain pour l'élimination du RC et du NBB présent dans trois types d'eaux usées industriels par adsorption à savoir les eaux de TIFIB de Biskra, COTITEX de Batna et d'effluent provient des eaux usées de détergents : ATACK Plus d'Oued Souf. Pour aboutir à notre objectif, plusieurs paramètres vont être analysés afin d'évaluer le pouvoir d'élimination du RC et du NBB dans ces milieux, tels que :

- Effet de la variation du temps de contact sur l'élimination des colorants.
- Effet de la variation du pH.
- L'effet de la variation de la masse de l'adsorbant.

Dans ce chapitre est parallèlement aux solutions synthétiques, différents modèles de la cinétique d'adsorption, y compris l'ajustement des modèles PPO, PSO, Elovich et diffusion intra-particulaire vont être appliqué sous leurs formes non linéaires. Nous allons comparer et valider tous nos résultats par des études réalisées dans le même contexte.

III.2. Cinétique d'adsorption

III.2.1. Influence du temps de contact sur la capacité d'adsorption des colorants RC et NBB des eaux usées industrielles

Afin d'étudier le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption pour le RC et le NBB contenus dans les eaux usées industrielles testées, nous avons pris en considération les mêmes conditions opératoires que celui des solutions synthétiques c'est-à-dire, à une température ambiante, sans ajustement du pH et avec 0.5 g du charbon actif en poudre (CAP) que celui en grains (CAG). Un temps d'agitation varie de 2 minutes à 5 heures. Il est important de noter que les concentrations des colorants en question sont présentées dans le **tableau 16**.

Les résultats que nous avons obtenus sont illustrés sur les courbes des Figures de **38** à **40**.

Tableau 16 : concentrations des colorants RC et NBB contenus dans les solutions des eaux usées industriels testées

Concentrations initiales des colorants (mg/l)		
Effluents	Rouge Congo	Naphtol Blue Black
TIFIB Biskra	23.26	15.2
COTITEX Batna	17.7	14.61
Atack Plus d'Oued Souf	55.77	36.13

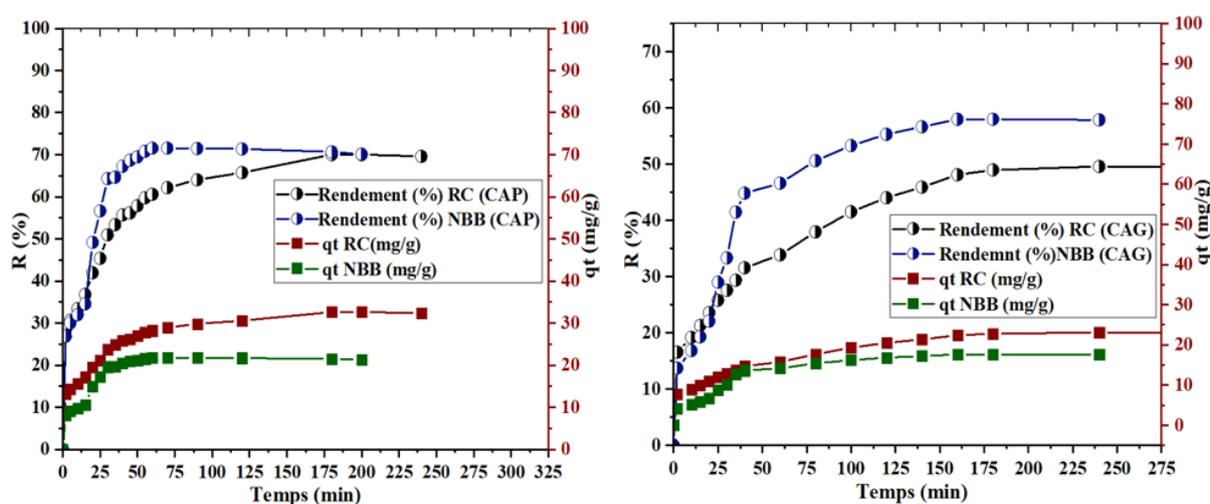


Figure 39 : Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation. (Effluent : TIFIB Biskra)

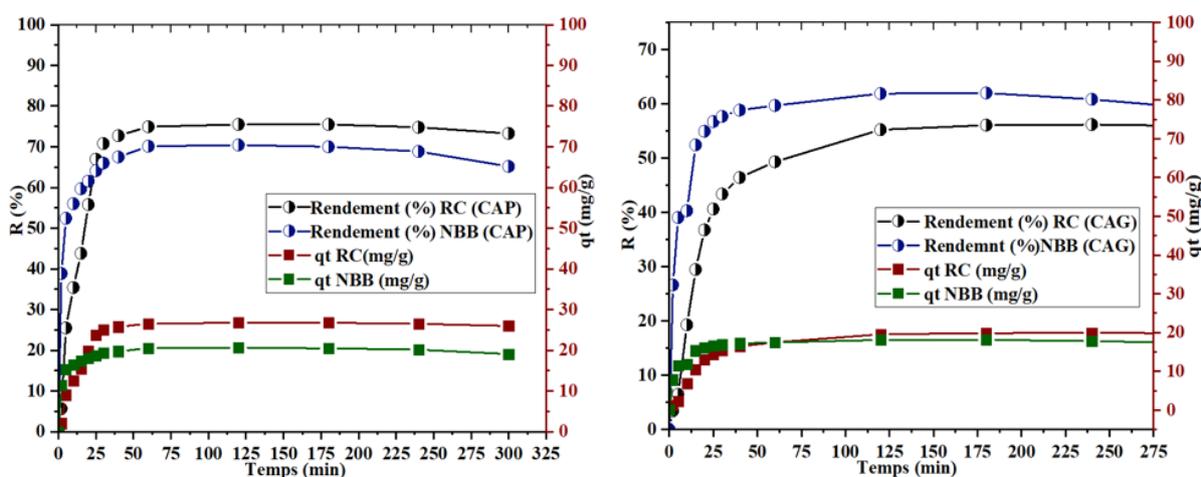


Figure 40 : Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation. (Effluent : COTITEX Batna)

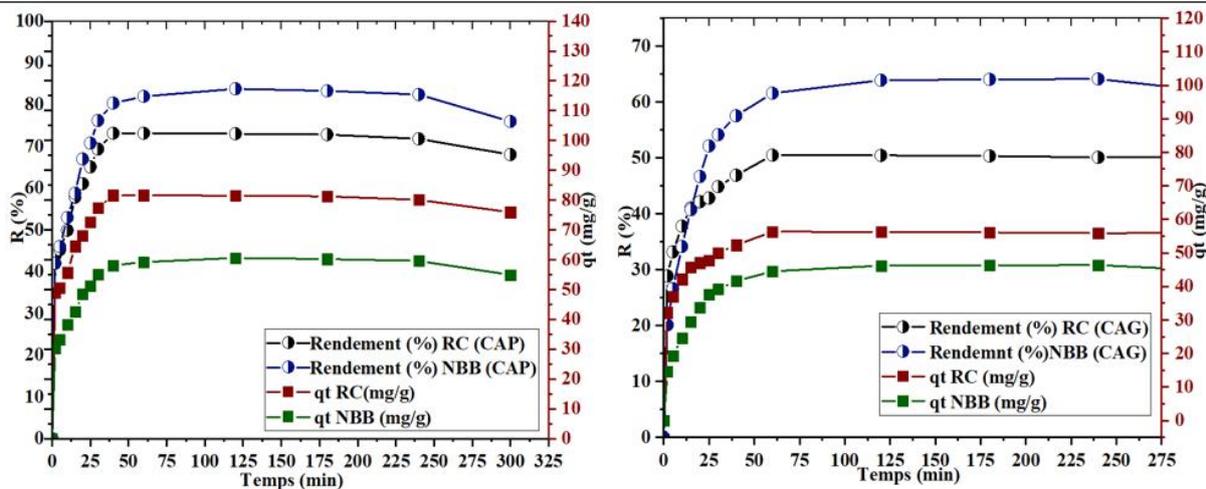


Figure 41 : Evolution du rendement d'élimination du RC et NBB et de leurs capacités d'adsorption sur charbon actif en poudre et en grain en fonction de la variation du temps d'agitation (Effluent : ATACK Plus Oued Souf)

Parallèlement aux résultats que nous avons obtenus par les solutions synthétiques des deux colorants testés. Il est évident que l'adsorption des colorants (RC et NBB) contenus dans les eaux usées industrielles testées sur les deux adsorbants CAP et CAG augmente avec le temps d'agitation. On observe que, le processus d'élimination des deux colorants est très remarquable et rapide dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbant. Ceux-ci peuvent être expliqués d'une part, par la présence de nombreux sites actifs libres à la surface des charbons actifs. D'autre part, ce phénomène peut être aussi lié aux caractéristiques physico-chimiques des eaux usées industrielles qui sont constituées par une matrice assez complexes des éléments minéraux et organiques promoteurs vis-à-vis au procédé d'adsorption tels que la matière organique sous forme chimique (DCO) (DCO TIFIB Biskra = 2640 mgO₂/l; DCO COTITEX Batna = 8400 mgO₂/l et DCO COTITEX Batna=7800 mgO₂/l) et quelques éléments minéraux (Ca²⁺ varie de 27.218 à 719.4 (mg/l) Mg²⁺ varie de 15.54 à 139.612 (mg/l)) .

A ce moment, il est impératif d'indiquer que le temps d'équilibre indispensable est de l'ordre de 180 min (RC), 60 min (NBB) (TIFIB Biskra), 120 min (RC et NBB) (COTITEX Batna), et de 40 et 120 min (RC) (ATAK Plus d'Oued Souf, pour le CAP. Tandis que, pour le CAG la décoloration du RC et NBB a abouti aux temps d'équilibre suivants :240 min (RC), 180 min (NBB) (TIFIB Biskra), 180 min (RC et NBB) (COTITEX Batna), et de 60 et 180 min (RC) (ATAK Plus d'Oued Souf, pour le CAG). Ces temps d'équilibres sont accompagnés par des capacités d'adsorption plus au moins importantes et les rendements de décoloration dépassant

les 50% à l'exception, dans l'eau de TIFIB (Biskra), nous avons enregistrés des rendements d'élimination du RC sur CAG est de l'ordre 49.58 % (**tableau 17**). Ceci pourrait être expliqué par le fait que le RC entre en compétition avec le NBB, ce qui provoque un encombrement stérique et rend le NBB moins actif et/ou la présence des éléments inhibiteurs tels que les chlorures, sulfates et bromures.

Il est important de signaler que la diminution de la quantité du RC et NBB adsorbée après le temps d'équilibre pourrait être expliquée d'une part par la saturation des sites d'adsorption de CAP et de CAG. D'autre part, le relargage des colorants testés par le charbon après le temps d'équilibre résulte probablement de la nature physique des forces d'interactions adsorbant-adsorbat. Le **tableau 17** récapitule les résultats que nous avons obtenus.

Tableau 17 : Rendement maximal, capacité maximale d'adsorption et temps d'équilibre du RC et NBB dans les différentes eaux usées industrielles testées. (CAP = CAG = 0.5 g/l).

Effluents		Temps d'équilibre (min)		Rendement maximale %		Quantité maximale adsorbée	
		RC	NBB	RC	NBB	RC	NBB
TIFIB Biskra	CAP	180	60	70.02	71.57	32.58	21.76
	CAG	240	180	49.58	57.97	23.07	17.62
COTITEX Batna	CAP	120	120	75.48	70.42	26.73	20.58
	CAG	180	180	56.06	62	19.85	18.12
ATAACK Plus d'Oued Souf	CAP	40	120	73.17	83.8	81.62	60.56
	CAG	60	180	50.47	64.06	56.3	46.3

À travers nos résultats, nous pouvons dire que :

- Le CAP présente la meilleure affinité vis-à-vis de la décoloration des eaux usées industrielles. Ceci peut être interprété par, la plus grande surface spécifique du charbon actif en poudre (environ 1147.48 m²/g) par rapport à celui en grains (1033.82 m²/g). Signalant, que c'est la même apparence qui a été apparue en solutions synthétiques.
- Globalement, le temps d'équilibre est plus au moins lent, il oscille entre 40 minutes à 4 heures aussi bien pour le charbon actif en poudre que celui en grains. Le temps qui a été enregistré entre 120 et 240 minutes rend péniblement l'exécution des essais d'adsorption.

- Les faibles décolorations obtenues par le RC sur CAP sont dans les eaux usées de TIFIB Biskra et d'ATACK Plus, ainsi que la décoloration du NBB sur CAG dans les eaux usées de TIFIB Biskra. Ceux-ci, pourraient être dû à la présence des fortes concentrations des chlorures (de 463.946 à 15069.637 (mg/l)) des sulfates (de 3.512 à 5245.379 (mg/g)) et des bromures (de 1.129 à 88.866 (mg/l)) induit une l'augmentation de la force ionique. L'ensemble de ces éléments minéraux contribuent à un effet inhibiteur du mécanisme de l'adsorption du RC et du NBB dans les eaux usées résiduelles précitées. Cette hypothèse a été justifiée par plusieurs travaux réalisés par **Guergazi et al., (2013)**, **Yahiaoui (2015)** et **Ghecham (2019)** sur l'incidence de la présence des éléments minéraux et la minéralisation sur l'élimination de la matière organique par adsorption sur charbon actif.

Cependant, nos résultats pourraient être confirmés et validés par des études qui ont bien montré que l'élimination des colorants des eaux usées industrielles par le procédé d'adsorption sur un matériau poreux tel que le charbon actif est très performant. Il est globalement, accompagné par un potentiel d'élimination plus au moins important. De ce fait, nous pouvons citer les travaux de :

- **Flores Alarcón et al, (2022)** ont étudié l'efficacité d'élimination des colorants des eaux usées de textiles réelles à l'aide de poudre de graines d'orange comme une technologie de bio-adsorption et de membrane appropriée. Suite aux conditions d'optimisations que les auteurs ont adoptées (pH = 2,6, 0,58 g/L de poudre OS et 26 ° C), plus de 95% de colorant a été retiré des eaux usées des textiles réelles. De même, ils ont marqué que le pourcentage d'élimination du colorant était de l'ordre de 4% lorsque, le volume des eaux usées de textiles est passé de 0.05 L à 10 L. Ensuite, à un pH égal à 11, 96% de turbidité a été éliminée à l'aide d'une membrane en céramique tubulaire de 3 µm. Ces auteurs ont suggéré que le procédé proposé est une option intéressante, du fait que les graines d'orange ne sont pas actuellement valorisées et, combinés au procédé membranaire. Ils ont noté que ce procédé pourrait s'avérer une solution appropriée pour le traitement des eaux usées textiles réelles.
- **Xia et al, (2020)** ont été réalisés sur l'adsorption de trois colorants le Jaune Acide 11 (AY11), Réactive Rouge 195 (RR195) et le Direct Blue 15 (DB15) des eaux usées textiles, sur un nouvel adsorbant écologique à base de Jonc épars (JE) avec une structure de réseau

tridimensionnelle et des canaux interconnectés pour l'élimination des colorants des eaux usées. Pour améliorer encore la capacité d'adsorption de Jonc épars vis-à-vis des colorants textiles, le chitosane biodégradable (CS) a été utilisé pour la modification chimique de la fibre JE. Les résultats ont montré qu'après 60 minutes d'agitation et à une température de 296 K (22.85 °C) les fibres CS–JE présentaient une capacité d'adsorption élevée vis-à-vis de ces trois types de colorants à caractère anioniques : 526,3 mg g⁻¹ pour le Jaune Acide 11 (AY11), 452,5 mg g⁻¹ pour le Réactive Rouge 195 (RR195) et 255,1 mg g⁻¹ pour le Blue Direct 15 (BD15). Cette capacité est accompagnée par des rendements plus que 95 % pour le RR195 et le BD15.

- **Ashok Kumar et al, (2016)** ont étudié l'élimination de la couleur des eaux usées de teinture par adsorption. Cette étude a été réalisée par l'utilisation de la peau d'orange comme adsorbant. Les matériaux adsorbants ont été évalués pour différents rapports massique, temps de contact et pH. Cette expérience d'adsorption en discontinue a été réalisée pour trouver les effets du dosage de l'adsorbant, du rapport massique du colorant, du pH et du temps de rétention sur l'élimination des colorants des eaux usées. Les expériences ont montré que le pourcentage d'élimination est de 88.04 à pH de 10, pour une masse d'adsorbant de 2,5 g/L, temps de rétention de 120 minutes et RPM de 90.
- **Nazia et Kazi ABM (2016)** Dans ce travail, les chercheurs ont pour but d'éliminer les couleurs des eaux usées des textiles par d'adsorption. Dans leurs essais, ils ont mixé les eaux usées par un adsorbant poreux naturel, tels que les écorces d'orange et de banane (EOB). L'efficacité d'adsorption de l'EOB est également évaluée à différents pH et temps de contact. Les résultats obtenus ont bien montré que les deux matériaux sont capables de décolorer les eaux usées, la capacité de décoloration par la peau de banane est de 80% et la peau d'orange est de 65% respectivement dans des conditions normales de pH et de température. Le temps d'équilibre a été trouvé à 60 minutes pour la peau d'orange et de banane. L'élimination maximale de la couleur est de 90 % pour une dose de 2,5 g. Ces auteurs ont bien enregistré que leurs résultats montrent que les matériaux ont un bon potentiel d'élimination de la couleur des effluents et un bon potentiel en tant qu'adsorbant alternatif à faible coût. Enfin, des eaux usées traitées avec des adsorbants à faible coût ainsi que des coûts de traitement réduits en même temps.

- **Sodeinde et al, 2013** ont examiné le potentiel d'utilisation du charbon actif fabriqué à partir de coquilles de noix de coco pour l'élimination de deux colorants, à savoir le bleu de méthylène et le rouge Congo, des effluents textiles prélevés chez Nichemtex Industries Ltd (NCTX) à Ikorodu, dans l'État de Lagos. Les résultats ont montré que le taux d'adsorption augmente avec la quantité d'adsorbant et que l'équilibre d'adsorption est atteint en 2 heures (120min).
- **Mohammed (1991)** a réalisé des essais sur la décoloration des effluents textiles par adsorption sur des épis de maïs. Ces effluents contenant quatre colorants, deux colorants basiques (Atrazon Blue et Maxilon Red) et de deux colorants acides (Telon Blue et Erionyl Red). Des capacités d'adsorption élevées ont été observées pour l'adsorption des colorants basiques, à savoir 160 et 94,5 mg de colorant par gramme d'épi de maïs pour l'Astrazon Blue et le Maxilon Red, respectivement. Des capacités plus faibles ont été obtenues avec les colorants acides, à savoir, 47,7 et 41,4 mg de colorant par g d'épi de maïs pour Erionyl Red et Telon Blue, respectivement.

III.2.2 Cinétique d'adsorption

En principe, le mécanisme d'adsorption pour l'élimination des colorants à l'aide d'un adsorbant est constitué d'une série d'étapes qui implique la migration de l'adsorbat de la phase aqueuse vers l'adsorbant solide.

Afin de comprendre ce mécanisme, les modèles cinétiques, de pseudo-premier ordre (PPO) et de pseudo-second ordre (PSO), d'Elovich et de la Diffusion intra-particulaire, ont été appliquées pour décrire les données expérimentales.

Rappelant que ces modèles sont comme suit :

- Pseudo-premier ordre (PPO) : $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$
- Pseudo-second ordre (PSO) : $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$
- Elovich : $q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha * \beta * t)$
- Diffusion intra-particulaire : $Q_t = k_p t^{1/2} + C$

Les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des **Figures 42 à 47**, et dans **les tableaux du 18 à 20** regroupent les résultats obtenus par application de ces modèles. Pour les trois différents eaux usées résiduaires testées, nous constatons d'après ces résultats que l'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre (PPO), et que le modèle de Pseudo-Second-Ordre (PSO) n'est pas en bon adéquation avec nos résultats, en raison de faible valeurs des coefficient de corrélation (R^2) et de coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj}), de différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, $q_{e_{exp}}$, et calculées, $q_{e_{cal}}$ et des valeurs élevés de Test de Chi-carré réduit (χ^2). Nos résultats sont donc soutenus par ceux de **Popa et al, 2021**.

Pour le modèle de PPO et au vu de nos résultats (**tableaux 18 à 20**), on peut marquer respectivement pour le CAP et CAG que pour :

- Les eaux usées industrielles de TIFIB (**tableau 18**), les valeurs de R^2 obtenu sont entre 0.85 et 0.86 pour Rouge Congo, et de 0.91 à 0.96 pour le Naphtol Blue Black. Il est montré aussi que, la quantité maximale expérimentale adsorbée ($q_{e_{exp}}$) est plus proche à celle calculée ($q_{e_{cal}}$) pour le CAP, d'où $q_{t_{exp}}=32.58\text{mg/g}$ et $q_{t_{cal}}=30.74\text{mg/g}$ en ce qui concerne le RC, $q_{t_{exp}}=21.76\text{mg/g}$ et $q_{t_{cal}}=21.53\text{mg/g}$ de NBB. Ainsi, pour l'adsorption du RC sur le CAG nous avons noté que $q_{t_{exp}}=23.07\text{ mg/g}$ et $q_{t_{cal}}=21.81\text{mg/g}$.
- La même observation a été enregistré pour le deuxième effluent (**tableau 19**) à propos de colorant RC : $q_{t_{exp}}=26.73\text{mg/g}$, $q_{t_{cal}}=26.86\text{mg/g}$ et de NBB $q_{t_{exp}}=20.58\text{mg/g}$, $q_{t_{cal}}=19.18\text{mg/g}$ (CAP). Il apparait également que les valeurs de R^2 sont très élevées pour le RC et sont toute de l'ordre de 0.98.
- Les résultats de troisième échantillon d'eaux usées (ATAACK Plus), montrent qu'il y a une grande divergence entre les valeurs de la quantité maximale expérimentale adsorbée ($q_{e_{exp}}$) et la quantité maximale calculée ($q_{e_{cal}}$), par contre nous avons enregistré de bonnes valeurs de R, qui sont supérieures à 0,86.
- De plus, les cinétiques d'adsorption du RC et du NBB sur les deux charbons actifs ont bien ajustées par le modèle d'Elovich pour tous nos effluents (aux vues de résultats des **tableaux 18 à 20**), et le coefficient R^2 étaient > 0.85 . Ce qui indique qu'il pourrait y avoir une adsorption chimique superficielle hétérogène entre les molécules de colorant et du matériau.

Le modèle de diffusion intra-particulaire permet de décrire le processus de diffusion des contaminants dans le matériau adsorbant. Lorsque $C=0$, la parcelle passe par l'origine, la

diffusion intra-particulaire est la seule étape de contrôle. Par ailleurs, plus la valeur de k_p est importante, plus l'adsorbat a tendance à diffuser au sein de l'adsorbant (Weber et Morris, 1963). Les courbes de la quantité adsorbée de RC et de NBB (qt) en fonction de $t^{1/2}$ ($qt = f(t^{1/2})$) et les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire sont présentées respectivement dans les **Figures 42 à 47** et dans **les tableaux du 18 à 20**.

Comme illustré sur ces Figures, toutes les courbes de la fonction $q_e = f(t^{1/2})$ ne passent pas par l'origine, ce qui indique que la diffusion des colorants dans les pores du charbon n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption du RC et du NBB aussi bien pour le CAP que celui en grains (Wang et al., 2018).

Il apparaît aussi qu'il y a une combinaison de deux phases différentes comme le démontre la bilinéarité des courbes. La première phase, étant plus rapide. Implique qu'il y a une forte adsorption, du fait du grand nombre de sites actifs à la surface d'adsorbant. Elle est attribuée à l'adsorption sur la surface externe de l'adsorbant. Elle correspond à la diffusion des molécules de soluté de la couche limite, l'adsorbant se déplaçant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. La deuxième phase, la vitesse d'adsorption se ralentit jusqu'à atteindre l'équilibre, elle est attribuée à la diffusion intra-particulaire des molécules de colorants à travers les pores internes au sein des particules du charbon actif, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution.

D'autre part, en comparant les valeurs présentées dans **les tableaux (18 à 20)**, de R^2 et de la constante de vitesse de diffusion K_a pour le modèle de diffusion (première phase) étaient supérieures à celles du modèle de diffusion intraparticulaire (deuxième phase), ce qui explique la rapidité de l'étape de diffusion.

Parmi travaux de recherche, qui ont affirmé la présence de phénomènes de diffusion intra particulaire lors de l'adsorption de colorants sur des charbons actifs, nous citons :

Fayoud et al, (2015) ont réalisé une étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois. **Oussalah et al., (2018)** sur l'élimination des colorants cationiques et anioniques par des billes composites hybrides alginate/bentonite naturelle à faible coût: Études d'adsorption et de reutilization; **Yu et al., (2019)** ont étudié l'effet du charbon actif préparé à partir de pop-corn en forme de nid d'abeille ayant une surface élevée et une porosité bien développée pour une adsorption ultra-efficace des colorants organiques. **Melouki et al., (2020)** ont testé un Bio-charbons de roseau commun (*Phragmites Australis*) pour l'adsorption de méthyl orange en solution aqueuse.

L'ensemble de ces travaux ont abouti aux mêmes résultats que nous avons obtenus.

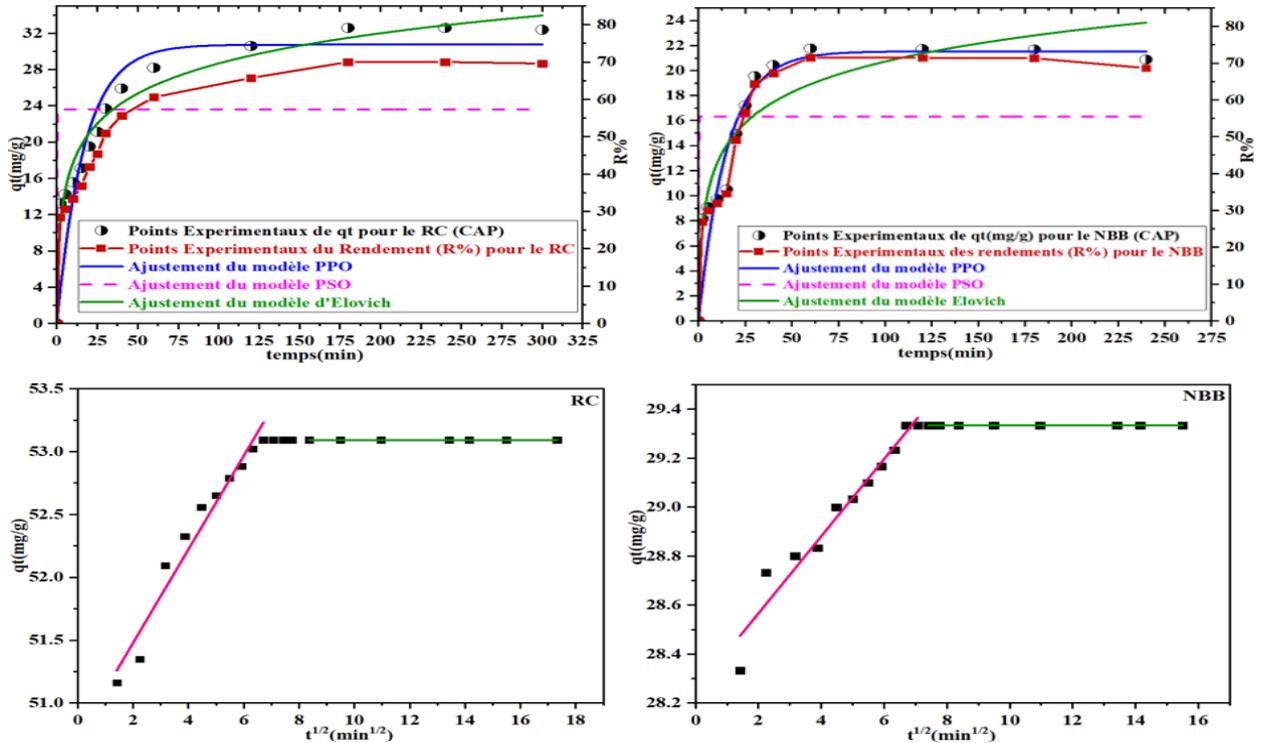


Figure 42 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent TIFIB Biskra, CAP=0.5g)

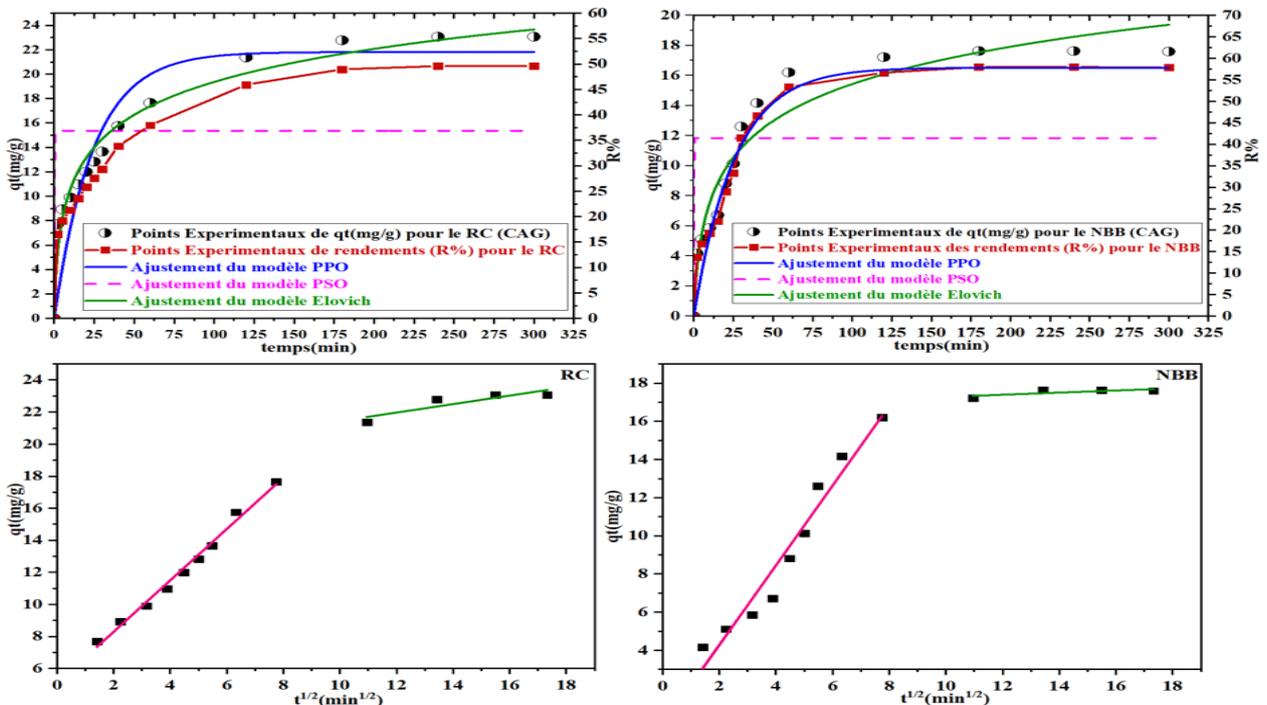


Figure 43 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent TIFIB Biskra, CAG=0.5g).

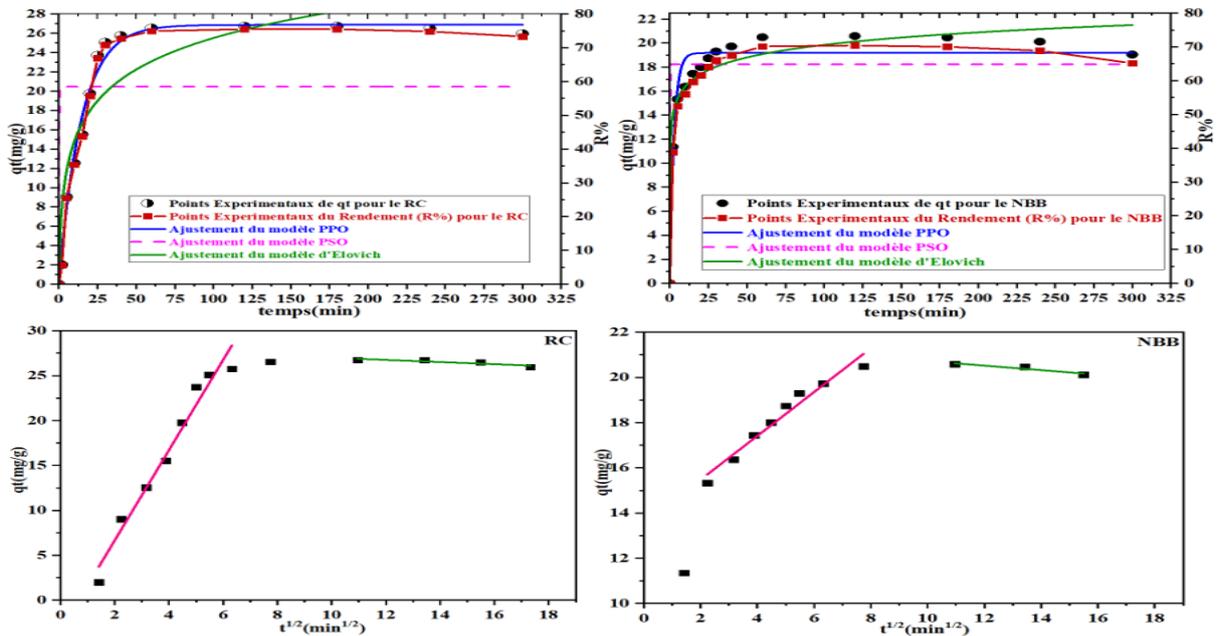


Figure 44 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent COTITEX Batna, CAP=0.5g)

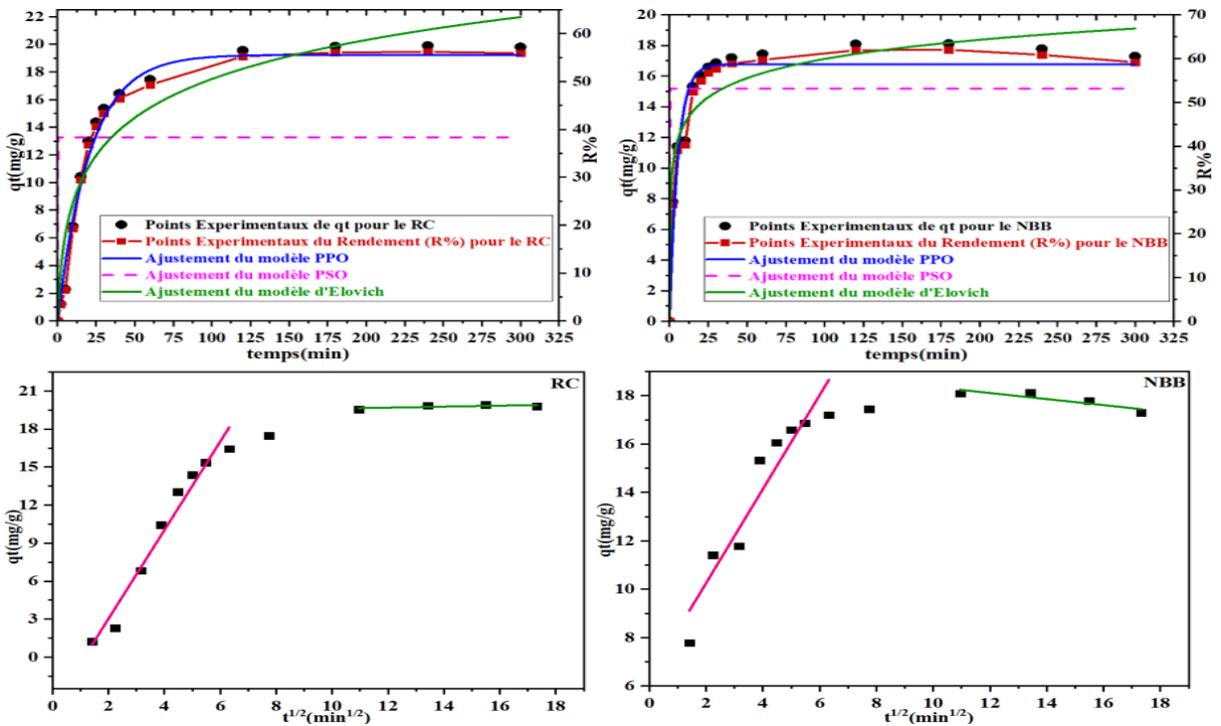


Figure 45 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent COTITEX Batna, CAG=0.5g)

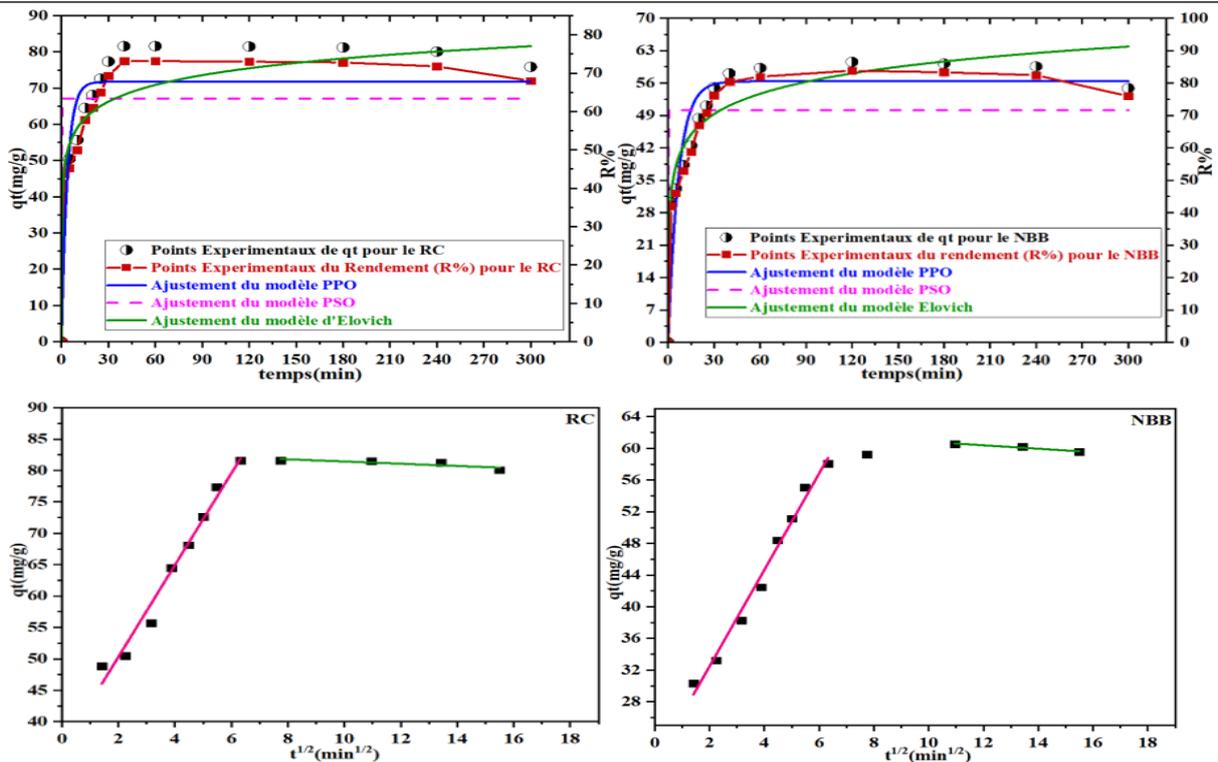


Figure 46: Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAP, et la diffusion intra-particulaire (Effluent ATTACK Plus Oued Souf, CAP=0.5g)

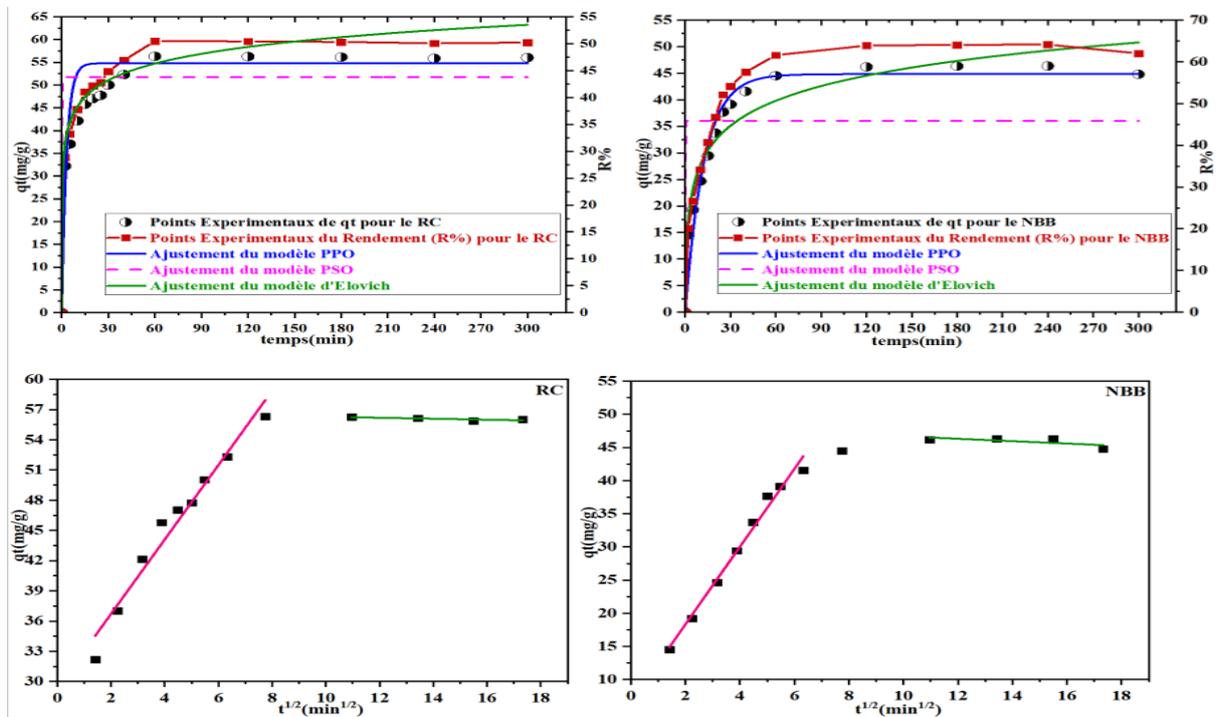


Figure 47 : Modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et du NBB sur le CAG, et la diffusion intra-particulaire (Effluent : ATTACK Plus Oued Souf, CAG=0.5g)

Tableau 18 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent TIFIB Biskra)

		Pseudo-premier-order (PFO) : $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$						Pseudo-second-order (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	RSS	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	RSS
RC	CAP	32.58	30.74	0.059	0.85	14.19	0.84	23.59	-3.18	0.44	53.22	0.4
	CAG	23.07	21.81	0.04	0.86	7.07	0.84	15.36	3.81	0.36	32.09	0.3
NBB	CAP	21.76	21.53	0.06	0.91	4.73	0.9	16.31	-4.83	0.42	30.38	0.37
	CAG	17.62	57.83	0.039	0.96	13.47	0.96	11.83	2.08	0.28	27.68	0.22
		Elovich : $q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t)$					Diffusion Intraparticulaire : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$					
		β (mg/g)	α (mg/g.min)	R^2	χ^2	RSS	$K_{int,1}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2 RSS	$K_{int,2}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2 RSS
RC	CAP	0.2	18.6	0.97	2.8	0.96	0.37	50.73	0.95	0	53.09	1
	CAG	0.25	5.37	0.97	1.32	0.97	1.6	5.08	0.98	0.26	18.78	0.78
NBB	CAP	0.28	11.87	0.89	5.58	0.88	0.15	28.25	0.95	-1.84	29.33	1
	CAG	0.27	2.51	0.94	2.29	0.93	2.08	0.09	0.95	0.05	16.71	0.59

Tableau 19 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent COTITEX Batna)

		Pseudo-premier-order (PFO) : $q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$						Pseudo-second-order (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	RSS	$q_{e,2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	RSS
RC	CAP	26.73	26.86	0.06	0.98	1.18	0.98	20.45	-7.2	0.32	66.77	0.27
	CAG	19.85	55.58	0.04	0.98	4.84	0.98	38.35	3.63	0.24	343.4	0.18
NBB	CAP	20.58	19.18	0.36	0.95	1.56	0.94	18.22	-1.53	0.78	6.94	0.76
	CAG	18.12	58.71	0.18	0.94	17.53	0.94	53.08	-3.93	0.64	119.08	0.61
		Elovich : $q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t)$					Diffusion Intraparticule : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$					
		β (mg/g)	α (mg/g.min)	R^2	χ^2	RSS	$K_{int,1}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2 RSS	$K_{int,2}$ (mg/g/min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2 RSS
RC	CAP	0.21	10.18	0.85	14.07	0.84	5.02	-3.39	0.96	-0.11	28.15	0.76
	CAG	0.08	8.18	0.91	38.4	0.9	3.49	-3.97	0.96	0.03	19.21	0.5
NBB	CAP	0.66	7920	0.94	1.73	0.94	0.96	13.53	0.95	-0.1	21.72	0.9
	CAG	0.15	820.45	0.91	27.11	0.91	1.94	6.36	0.89	-0.12	19.61	0.78

Tableau 20 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de RC et de NBB sur le CAP et le CAG (Effluent d'ATAK Plus Oued Souf)

Pseudo-premier-order (PFO) :		$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$						Pseudo-second-order (PSO): $q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$				
		$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e 1,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	χ^2	RSS	$q_{e 2,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	χ^2	RSS
RC	CAP	81.58	67.77	0.26	0.86	58	0.85	63.39	4.57	0.72	119.5	0.69
	CAG	56.3	46.3	0.31	0.89	20.16	0.89	43.77	-1.47	0.74	50.51	0.72
NBB	CAP	60.56	56.37	0.14	0.87	37.66	0.86	50.10	-2.96	0.62	114.4	0.59
	CAG	46.3	44.81	0.08	0.96	8.51	0.95	36	5.48	0.45	119	0.41
Elovich :				$q_t = \frac{1}{\beta} \times \ln(1 + \alpha \times \beta \times t)$			Diffusion Intraparticule : $q_t = K_{int} t^{1/2} + C_i$					
		β (mg/g)	α (mg/g.min)	R^2	χ^2	RSS	$K_{int, 1}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_1 (mg/g)	R^2 RSS	$K_{int, 2}$ (mg/g.min ^{1/2})	C_2 (mg/g)	R^2 RSS
RC	CAP	0.15	4484	0.93	29.12	0.92	7.3	35.7	0.97	-0.17	83.18	0.71
	CAG	0.22	2339.7	0.97	4.6	0.97	3.69	29.3	0.96	-0.04	56.77	0.61
NBB	CAP	0.15	506.02	0.92	22.32	0.92	6.08	20.3	0.98	-0.21	63.01	0.95
	CAG	0.14	38.79	0.94	12.88	0.93	5.86	6.56	0.98	-0.17	48.47	0.44

III.3 Effet du pH sur l'élimination du RC et NBB des eaux usées industrielles testées

L'incidence du pH sur tout procédé de traitement est un paramètre primordial. Dans le cas du procédé d'adsorption, l'étude du pH sur le phénomène de décoloration est très indispensable. Puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats, ce qui rend l'étude de l'effet de ce facteur sur la capacité de rétention est indispensable.

L'influence du pH sur l'adsorption des colorants des eaux usées testés a été suivie pour des valeurs initiales de pH allant de 2 à 12. Le pH de la solution a été ajusté en utilisant une solution diluée de HCl 0.1M pour avoir un milieu acide et de NaOH 1M pour un milieu alcalin. Avec 0.5 g du CAP et CAG, les mélanges ont été ensuite agités pendant le temps d'équilibre obtenu pour chaque colorant des eaux usées résiduelles.

L'évolution de la décoloration des eaux usées testées sur CAP et celui en grains (Figures 48, 49 et 50), indique que le processus d'adsorption dépend fortement du pH de la solution. Les résultats présentés sur ces Figures montrent que la quantité adsorbée se diminue avec l'accroissement du pH de la solution. Le pH du traitement optimal obtenu en milieu fortement acide. Ces résultats peuvent être expliqués par:

- Le haussement des attractions électrostatiques existe entre les anions du colorant chargés négativement et les sites d'adsorption chargés positivement pour les deux charbons testés.
- Le pH de point de charge zéro des charbons actifs utilisés est de $pH_{pzc}= 6.5$ et $pH_{pzc}=6.4$ pour le CAP et le CAG, respectivement. Par conséquent, à des valeurs de pH très acides, la surface des particules des deux charbons testés est chargée positivement ce qui rend l'attraction du colorant anionique plus élevée.
- De plus, on constate qu'à pH alcalin, la surface devient de moins en moins protonée. Selon [Manugapati et al, \(2018\)](#) ce phénomène entraine une répulsion entre le colorant et la surface du matériau, comme il peut avoir aussi une relation avec la compétition des ions OH⁻. La diminution importante de l'élimination est enregistrée à pH alcalin supérieur à 10.

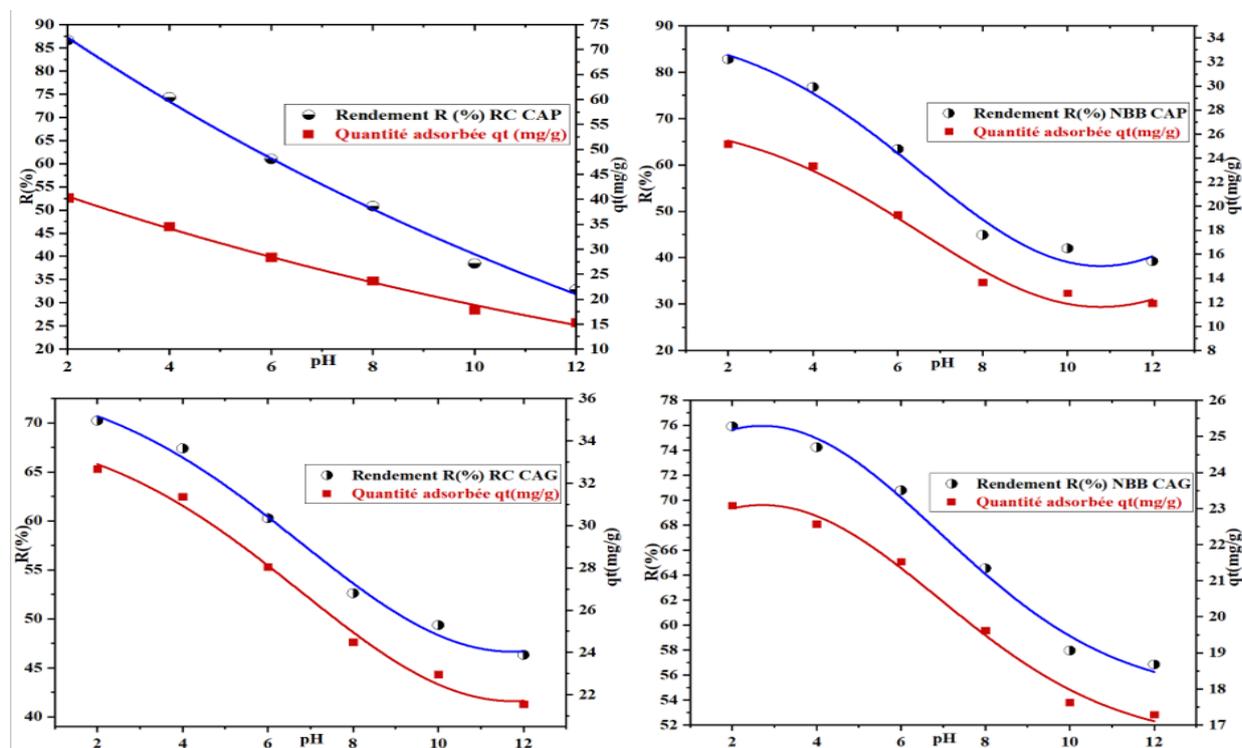


Figure 48 : Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Bleu Black sur le CAP et le CAG, (Eaux usées industrielles de TIFIB-Biskra)

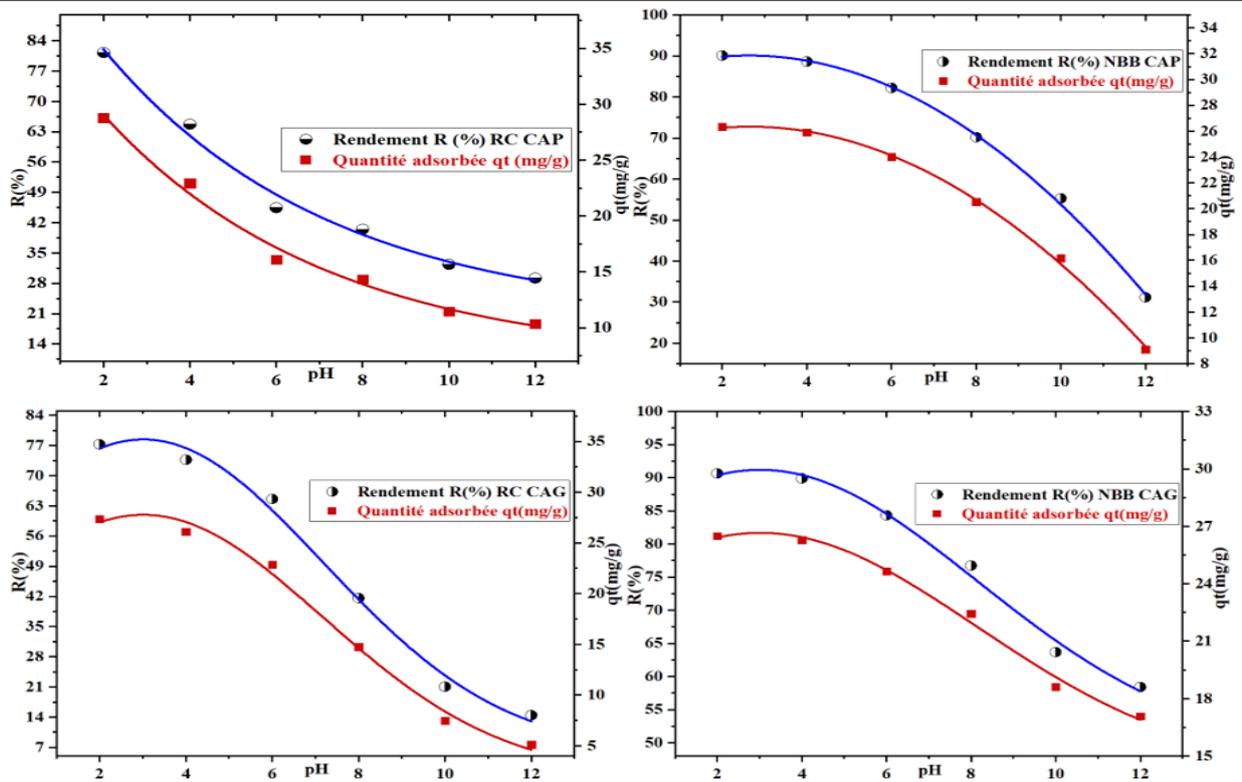


Figure 49 : Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black sur le CAP et le CAG, (Eaux usées industrielles de COTITEX-Batna)

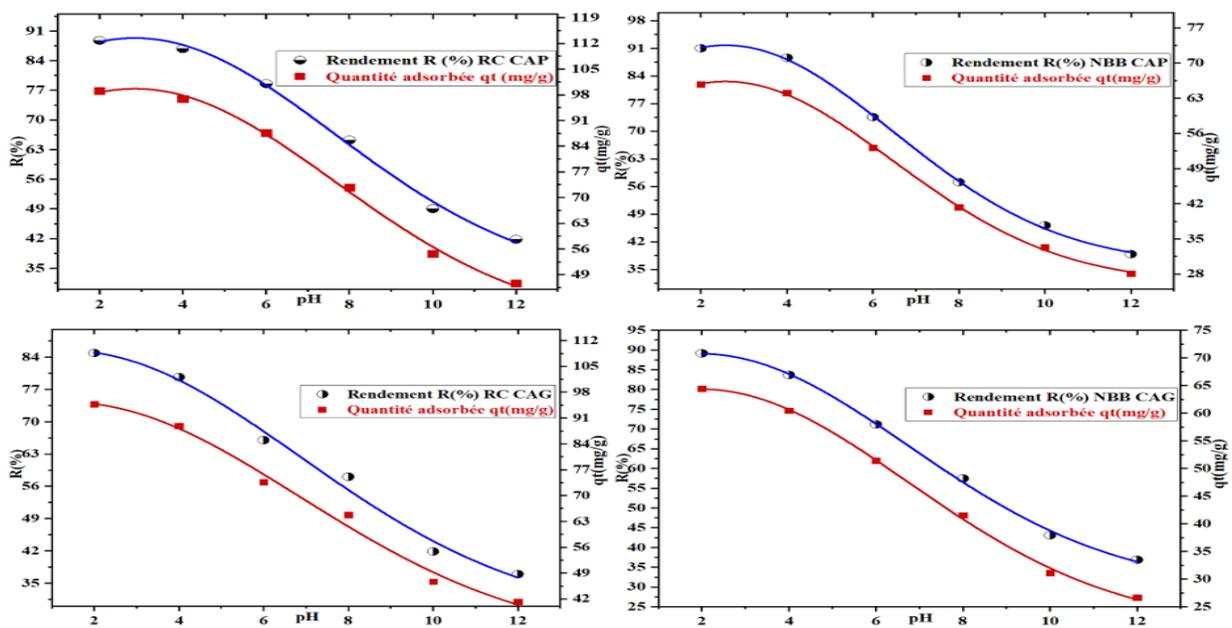


Figure 50 : Effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo et du Naphtol Blue Black sur le CAP et le CAG, (Eaux usées industrielles d'ATAK Plus-Oued Souf)

L'ensemble de nos résultats pourront être confirmés par :

Namasivayam (2002), a examiné la faisabilité de l'utilisation de moelle de coco carbonisée pour l'élimination du Rouge Congo, des eaux usées par adsorption. Il a constaté que pour une concentration de 20 mg/l de colorant, le Pourcentage d'élimination a diminué de 70 à 57, lorsque le pH est passé de 2 à 4. Pour une concentration de colorant de 40 mg/l, le taux d'élimination est passé de 50 à 42 lorsque le pH a été augmenté de 2 à 4. Le taux d'élimination est resté pratiquement le même pour le pH 10 pour les deux concentrations testées (20 et 40 mg/l).

Malik (2004), a examiné l'élimination des colorants directs des eaux usées des teintures textiles par adsorption sur du charbon actif préparé à partir de sciure de bois d'acajou à faible coût, ses résultats montrent que la décoloration maximale pour les deux échantillons est observée à des pH très acides inférieurs à 3.

Abdel-Khaled et Abdel Rahman (2016) ont utilisé la coquille d'œuf entière sans prétraitement afin de favoriser son application en tant qu'adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants dans les solutions de déchets. Ils ont observé que l'absorption augmentait légèrement de 16,77 à 19,87 mg/g pour le bleu de méthylène (BM) et augmente rapidement pour le RC de 9,45 à 18,71 mg/g lorsque le pH est passé de la gamme la plus alcaline (pH=12) à la gamme la plus acide (pH=2).

Xia et al., 2020, a testé un adsorbant écologique à base de Jonc épars avec une structure de réseau tridimensionnelle pour une élimination très efficace des colorants des eaux usées. Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet de la variation du a pH montré que, les fibres de **JE** présentent une adsorption maximale du RR195 (Reactif Rouge 195), de l'AY11 (Acide Jaune 11) et du DB15 (Direct Bleu 15) à des pH de 3.0, 4.0 et avec un pH =3.0, l'efficacité d'élimination est de 99,23, 93,44 et 95,60 % respectivement pour une concentration initiale de colorant de 100 mg /l.

III.4 Effet de la variation de masse du charbon actif sur l'élimination du RC et NBB des eaux usées industrielles testées

L'étude de l'influence de la masse d'adsorbant permet de déterminer la capacité maximale d'un adsorbant à éliminer une concentration initiale donnée de colorant en solution.

Pour aboutir à cet objectif, la masse du CAP et CAG que nous avons utilisé appartenant à l'intervalle de 0.1 à 2 g. Après agitation selon le temps d'équilibre, les résultats que nous avons obtenus sont présentés sur les courbes des **Figure 51, 52 et 53**.

Les résultats (**Figures 51, 52 et 53**) montrent que l'efficacité d'adsorption de la décoloration des colorants contenus dans les eaux résiduaires augmente avec la dose d'adsorbant dans les trois différents types d'eaux usées testées. Parallèlement aux solutions synthétiques, cette augmentation dans le pourcentage d'élimination est associée à une diminution proportionnelle de la capacité d'adsorption. Ces résultats sont en conformité avec l'augmentation de nombre des sites vacants sur la surface des adsorbants.

L'ensemble de nos résultats pourront être confirmés par certains auteurs dont l'objectif de leurs travaux est la décoloration des colorants des eaux usées par adsorption sur charbon actif préparé (**Bin AbdurRahman et al., 2013 ; Abdel-Khalek et Abdel Rahman, 2016 ; Mohan et al., 2002 et Malik, 2004**)

Il est important de signaler qu'il nous semble clairement que le rendement d'adsorption du RC et NBB contenus dans les eaux usées textiles (TIFIB Biskra, COTITEX Batna) était plus importante que celui des eaux usées des détergents et que les rendements importants sont obtenus avec le CAP.

Sodeinde et Eboime (2013) ont testé l'adsorption de déchets textiles contenant du bleu de méthylène et du Rouge Congo par utilisation du charbon actif produit à partir de noix de coco.

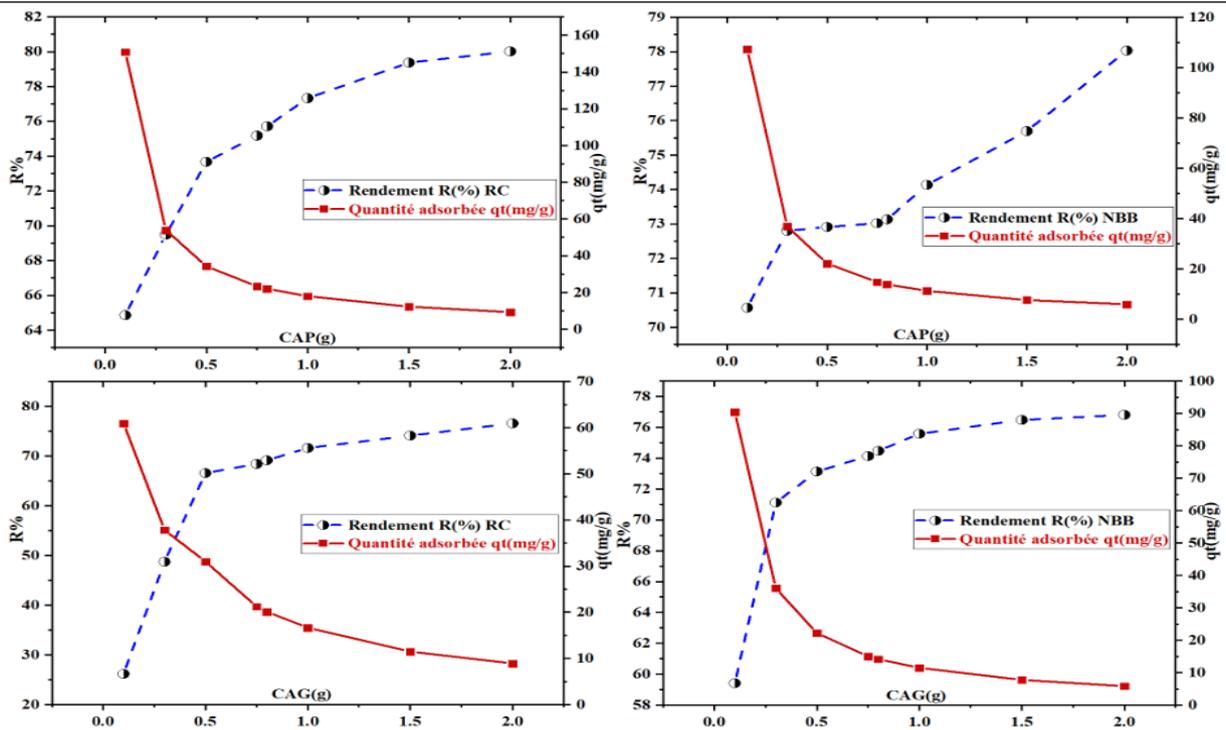


Figure 51 : L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, TIFIB Biskra.

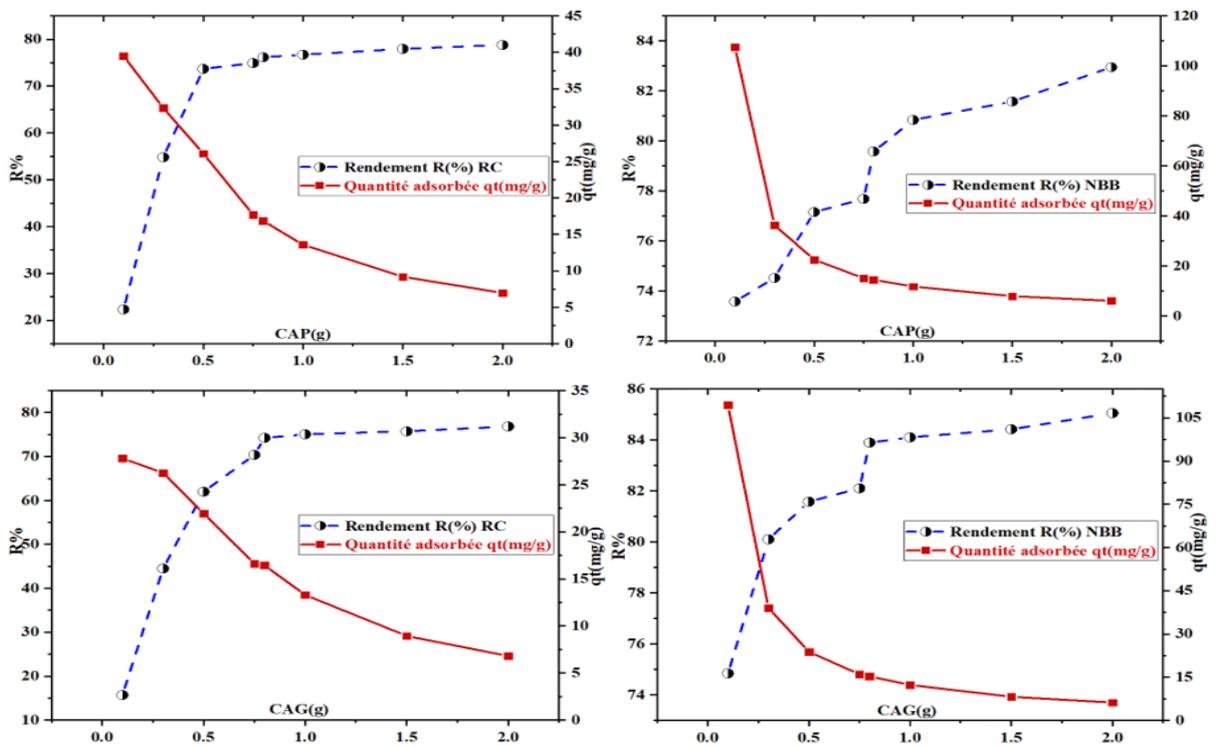


Figure 52 : L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, COTITEX Batna.

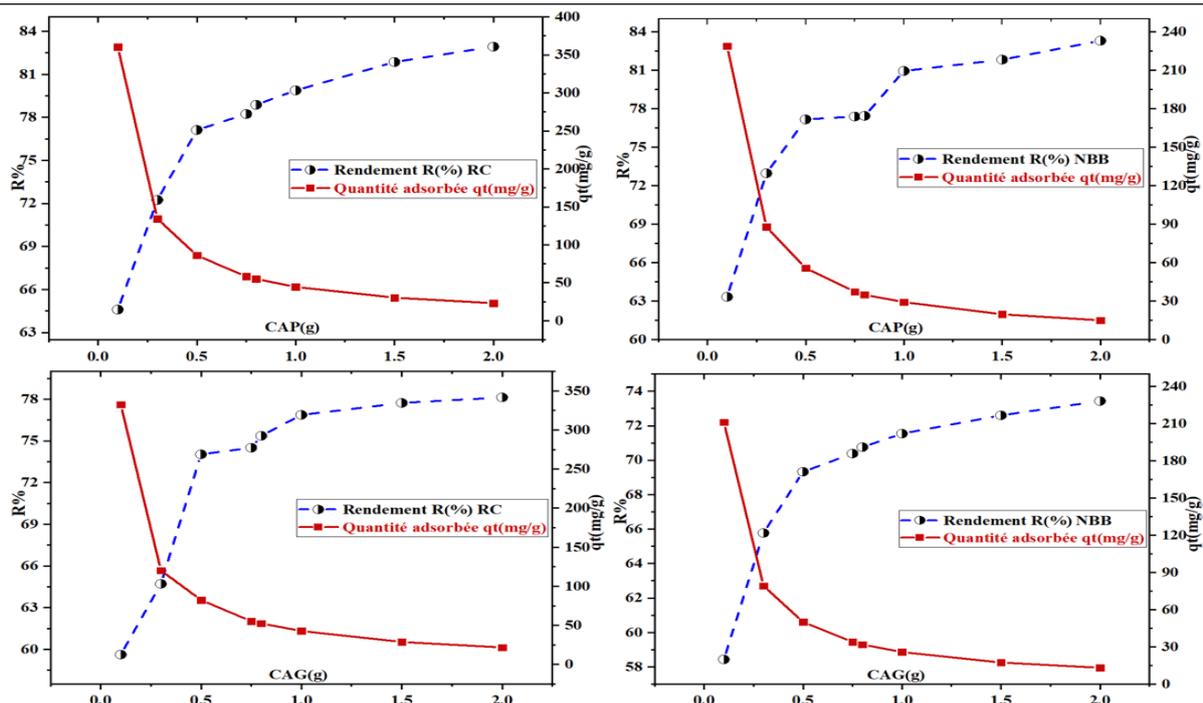


Figure 53 : L'effet de la masse d'adsorbant (charbon actif) sur l'adsorption des colorants RC et NBB, ATACK Plus Oued Souf.

III.5 Conclusion

Ce présent chapitre a pour objectif principale est l'application du procédé d'adsorption par les mêmes matériaux commerciaux testés en solutions synthétiques (CAP et CAG) sur trois types d'eaux usées industrielles. Dans cette application nous nous sommes intéressés à l'élimination du RC et du NBB présents dans les eaux usées industrielles testées.

Suite aux paramètres réactionnels que nous avons fixés. Nous pouvons conclure que :

La variation du temps d'agitation a enregistré globalement une élimination remarquable du RC en comparaison avec le NBB et que CAP est plus avantage dans le procédé par rapport au CAG. L'élimination du RC et du NBB des eaux usées industrielles exige un temps assez lent qui oscille entre 60 à 240 minutes.

Dans les trois types d'eaux usées industrielles testées, le modèle de la cinétique de pseudo premier ordre (PPO) était le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption des colorants RC et NBB.

L'application du modèle de Weber et Morris a indiqué que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption du RC et du NBB sur les deux types

de charbon actif. Il apparait aussi qu'il y a une combinaison de deux phases différentes comme le démontre la bilinéarité des courbes (rapide et lente).

Il ressemble que le processus d'adsorption dépend fortement du pH de la solution. Les résultats montrent que la quantité adsorbée se diminue avec la décroissance du pH de la solution et le pH optimal du traitement est un pH acide (<4).

Les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'effet de la dose d'adsorbant révèlent que le taux d'adsorption des colorants augmente avec l'augmentation du dosage de charbon actif.

Références bibliographiques

- Abdel-Khalek, M. A., Rahman, M. A., Francis, A. A. 2017.** "Exploring the adsorption behavior of cationic and anionic dyes on industrial waste shells of egg." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 319-327.
- Abdurrahman, F. B., Akter, M., Abedin, M. Z. 2013.** "Dyes removal from textile wastewater using orange peels." *International journal of scientific & technology research*, 2(9), 47-50.
- Ashok Kumar, P., Ramesh Naidu, M., Bangaraiah, P., Prashanti, G. 2016.** Color Removal from Dye Wastewater Using Adsorption. "International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research" 39(1): 115-118.
- Fayoud, N., Younssi, S. A., Tahiri, S., Albizane, A. 2015.** "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes)." *J. Mater. Environ. Sci*, 6(11), 3295-3306.
- Flores Alarcón, M. AD, Revilla Pacheco, C., Garcia Bustos K, Tejada Meza K, Terán-Hilares F, Pacheco Tanaka DA, Colina Andrade GJ, Terán-Hilares R. 2022.** "Efficient Dye Removal from Real Textile Wastewater Using Orange Seed Powder as Suitable Bio-Adsorbent and Membrane Technology." *Water* ; 14(24):4104.
- Ghecham, F. 2019.** Effet de la présence des sels métalliques sur l'élimination des composés organiques azotés par des procédés physico-chimiques. Incidence de la minéralisation. Doctoral thesis, "Université Mohamed Khider Biskra".
- Guergazi, S., Amimeur, D., Achour, S. 2013.** "Elimination des substances humiques de deux eaux de surface algériennes par adsorption sur charbon actif et sur bentonite." *LARHYSS Journal* P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782, (13).
- Malik, P. K. 2004.** "Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics." *Journal of Hazardous Materials*, 113(1-3), 81-88.
- Melouki, S., Reffas, A., Merrouche, A., Reinert, L., Duclaux, L. 2020.** "Biochars issus de roseau commun pour l'adsorption du méthylorange en solution aqueuse / Common reed biochars for the adsorption of methyl orange in aqueous solution." *Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science*, 32(4), 349–367.
- Mohammad, S. El-Geundi. 1991.** Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. "Water. Research". 25, (3): 271-273.
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, G., Kumar, K. 2002.** "Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent." *Industrial & engineering chemistry research*, 41(15), 3688-3695.

- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., Kim, D. S. 2018.** "Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent." *Ecotoxicology and environmental safety*, 148, 601-607.
- Namasivayam, C., Kavitha, D. 2002.** "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste." *Dyes and pigments*, 54(1), 47-58.
- Nazia, Z., Kazi, ABM Mohiuddin. 2016.** Removal of color from textile wastewater by adsorption process. "Proceedings of the 3rd International Conference on Civil Engineering for Sustainable Development (ICCESD 2016), 12~14 February 2016, KUET, Khulna, Bangladesh" (ISBN: 978-984-34-0265-3).
- Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B. 2018.** "Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/ natural bentonite composite beads:" *Adsorption and reusability studies. Biomac.*
- Popa, S., Radulescu-Grad, M. E., Perdivara, A., Mosoarca, G. (2021).** "Aspects regarding colour fastness and adsorption studies of a new azo-stilbene dye for acrylic resins." *Scientific Reports*, 11(1), 1-9.
- Sodeinde, O., Eboreime, U. 2013.** "Adsorption of Textile Wastes Containing Methylene Blue & Congo Red using Activated Carbon Produced from Coconut Shell." *Journal of Computational Engineering & Management* ; 16(5).
- Wang, X., Jiang, C., Hou, B., Wang, Y., Hao, C., Wu, J. 2018.** "Carbon composite lignin-based adsorbents for the adsorption of dyes." *Chemosphere*, 206, 587-596.
- Weber, W. J., Morris, J. C. 1963.** "Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution." *Sanitary Engineering Division 89 (2): 31-60.*
- Xia, L., Zhou, S., Zhang, C., Fu, Z., Wang, A., Zhang, Q., Xu, W. 2020.** "Environment-friendly *Juncus effusus*-based adsorbent with a three-dimensional network structure for highly efficient removal of dyes from wastewater." *Journal of Cleaner Production*, 259, 120812.
- Yahiaoui, K. (2015),** Incidence de la présence simultanée de la minéralisation et de la matière organique azotée sur la combinaison chloration/adsorption des substances humiques sur charbon actif. Application à des eaux de surface. Thèse de Doctorat, Université de Biskra.
- Yu, Y., Qiao, N., Wang, D., Zhu, Q., Fu, F., Cao, R., Xu, B. 2019.** "Fluffy honeycomb-like activated carbon from popcorn with high surface area and well-developed porosity for ultra-high efficiency adsorption of organic dyes." *Bioresource technology*, 285, 121340.

Conclusion Générale

Les colorants, plus particulièrement industriels (textiles), sont des sources dramatiques de la pollution, de l'eutrophisation et de la perturbation non esthétique de la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter les espèces animales et végétales y compris l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

Parmi la grande diversité des colorants, on trouve le Rouge Congo (RC) et le Naphtol Bleu Black (NBB) des colorants continuellement employés dans l'industrie des textiles et produits cosmétiques respectivement. Ces deux colorants leurs présences dans les eaux présentent un danger plus au moins important pour l'homme et l'environnement.

De ce fait, il est devenu, alors impératif de réduire voire éliminer ces colorants par des voies de traitement biologique ou physico-chimiques. Dans ce contexte, le travail réalisé au cours de cette mémoire a pour objectif d'étudier l'effet synergique du pouvoir adsorbant de deux charbons actifs commerciaux. Il s'agit également du charbon actif en poudre (CAP) et du charbon actif grains (CAG) utilisés dans nos essais d'adsorption, dans le but est d'éliminer deux colorants azoïques le RC et le NBB en solutions synthétiques d'eau distillée et dans des effluents d'eaux usées industrielles. Pour l'application du procédé d'adsorption aux eaux usées industrielles nous avons testés les eaux de l'industrie textile (tissage et finissage du tissus localisé à **Biskra** (Sud Est de l'Algérie) (**TIFIB**), de l'entreprise nommée Coton Industrie Textile de **Batna** (**COTITEX Batna**) et les eaux de l'entreprise **ATAK Plus El Oued**. Il est important de signaler aussi que, le choix de ces deux matériaux dans ce type de traitement est primordial, parce que le charbon actif conditionne l'efficacité et la rentabilité du procédé.

Pour aboutir à notre objectif notre mémoire est subdivisé en deux parties.

La première partie est une synthèse bibliographique consacrée d'une part, à une description générale sur les grandes familles chimiques des colorants constituant la grande part du marché des colorants industriels et leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement. Puis un état de connaissances sur les deux colorants azoïques feront l'objet de notre travail. D'autre part, la théorie du procédé d'adsorption a été écrite. Dans ce chapitre, nous avons bien noté les différents types de l'adsorption, ces mécanismes ainsi que les différents modèles mathématiques gouvernant le procédé. Les travaux réalisés pour l'élimination du colorant RC et NBB ont été également inscrits.

La deuxième partie de notre travail a été sacrée à la présentation, l'exploitation et l'interprétation des résultats des essais expérimentaux, que nous avons réalisés dans le cadre

de cette étude. Parallèlement à la partie bibliographique, cette partie a été structurée en trois grands chapitres.

Nous avons commencé par la description du mode opératoire suivi, du matériel utilisé et des adsorbants testés. Puis, un aperçu détaillé sur la description des essais réalisés.

Il est intéressant de noter que, les deux charbons actifs commerciaux testés dans nos essais expérimentaux à savoir le CAP est fourni par le laboratoire de chimie Riedel-de Haën, produit d'une société Allemagne. Tandis que, le CAG est produit du laboratoire DARCO Aldrich. Ces deux adsorbants sont appliqués directement sans aucun broyage ni tamisage, ni ajout des réactifs supplémentaires. Ces deux adsorbants ont été caractérisés par des valeurs de pH point de charge zéro (pH_{pzc}) inférieures à 7, indiquant la nature légèrement acide de la surface de ces matériaux, la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) a indiqué un surface spécifique égal à 1147,48 m²/g et 1033,82 m²/g respectivement pour le CAP et celui en grains, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), a montré que les adsorbants testés contiennent un grand nombre de groupes fonctionnels (-OH, C≡C, C-C, C=C et C-H) qui sont susceptibles d'interagir avec le RC et le NBB en solution. La diffraction des rayons X (DRX), a marqué la structure partiellement graphitique et une phase amorphe. Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont enregistré la présence de nombreuses cavités, indiquant le développement d'une structure poreuse des deux adsorbants.

Cependant, les conclusions suivantes ont été tirées sur la base des résultats obtenus des essais en solutions synthétiques d'eau distillée :

- L'effet du temps de contact sur l'adsorption des deux colorants testés, NBB et RC, a été efficacement évalué avec l'augmentant du temps de contact. La rétention maximale est atteinte après des temps de contact de 45 min (CAP) et 240 min (CAG) pour NBB et 180 min (CAP) et 120 min (CAG) pour RC, accompagné par une élimination maximale pour le CAP de l'ordre de 73.33% pour le NBB et de 88.64% pour le RC.
- Nos résultats ont enregistré qu'Elovich et le pseudo-premier ordre pour le RC et le NBB étaient plus performant que le pseudo-second ordre, suite aux valeurs moyennes du χ^2 des modèles de la cinétique et de la quantité adsorbée expérimentale (q_e exp) qui était plus proche des valeurs de la quantité adsorbée calculée pour les modèles théoriques (q_e theo).

- L'étude de l'effet du pH a révélé que l'adsorption des colorants NBB et RC est dépendante du pH de la solution. Des taux importants d'élimination des deux colorants, dépassants les 50% en particulier pour le RC ont été observés dans des solutions avec un pH compris entre 2 et 4 inférieurs aux pH_{PZC} ($pH_{PZC} = 6.5$ (CAP) ; $pH_{PZC} = 6.4$ (CAG)).
- Les différents résultats concernant l'effet de la concentration initiale de RC et NBB, montrent que la concentration de colorant a un effet certain sur la décoloration (enlèvement de la couleur). Plus, la concentration de polluant est importante, plus la décoloration est ralentie, ce qui est prévu.
- La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues, concorde bien avec le modèle de Langmuir qu'est le plus adéquat pour décrire l'adsorption des deux colorants étudiés sur les deux CA par rapport aux modèles de Freundlich et de Dubinin-Radushkevich. Alors que pour l'adsorption de RC sur le CAP et de NBB sur le CAG, le modèle de Dubinin-Radushkevich montrent une bonne corrélation ($R^2_{adj} > 0.9$).
- Nos résultats ont bien enregistré que l'augmentation de la masse de l'adsorbant induit une augmentation dans les rendements d'élimination des colorants, jusqu'à un optimum puis une diminution est apparue.

Compte tenu des résultats obtenus lors des tests d'application du processus d'adsorption sur nos effluents colorés (eaux usées industrielles), nous sommes parvenus aux conclusions suivantes:

- La variation du temps d'agitation a enregistré globalement une élimination remarquable du RC en comparaison avec le NBB et que CAP est plus avantageux dans le procédé par rapport au CAG. L'élimination du RC et du NBB des eaux usées industrielles exige un temps assez lent qui oscille entre 60 à 240 minutes. Ainsi, le modèle de la cinétique de pseudo premier ordre (PPO) était le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption des colorants RC et NBB.
- La mise en œuvre du modèle de Weber et Morris a montré que la diffusion intra-particulaire n'est pas le seul mécanisme déterminant la cinétique de sorption du RC et du NBB sur les deux types de charbon actif testé. Par ailleurs, il semble qu'il y ait une association de deux phases différentes comme il a été montré par la bilinéarité des courbes (rapide et lente).
- Il ressemble que le processus d'adsorption dépend fortement du pH de la solution. Les résultats montrent que la quantité adsorbée se diminue avec l'augmentation du pH de la solution et que le pH optimal du traitement est un pH acide (< 4).

- Les résultats que nous avons obtenus lors de l'étude de l'effet de la dose d'adsorbant révèlent que le taux d'adsorption des colorants augmente avec l'augmentation du dosage de charbon actif.
- En outre, il est intéressant de noter qu'il nous semble clair que le rendement d'adsorption du RC et du NBB contenus dans les eaux usées textiles (TIFIB Biskra, COTITEX Batna) est plus important que celui des eaux usées détergentes et que les rendements les plus importants sont obtenus avec le CAP.

Cependant et à travers l'ensemble de nos résultats en solution synthétique d'eau distillée et l'application aux eaux usées industrielles, il nous a apparu qu'il y a une adjonction entre les résultats en particulier pour l'étude de la modélisation de la cinétique d'adsorption de RC et de NBB, l'effet du pH et pour la variation de la masse d'adsorbant.

Comme perspectives des travaux de recherches, on suggère :

- ❖ Tester d'autres colorants et voir d'autres adsorbants commerciaux ou bien préparés dans la décoloration des colorants.
- ❖ Réaliser des essais d'adsorption en combinant les colorants entre eaux (élimination des colorants dans des systèmes binaires, et même triaires)
- ❖ Réaliser des applications sur un plus grand nombre d'échantillons d'eaux usées industrielles.
- ❖ Exploiter d'autres modèles cinétiques et isothermes dans les systèmes individuels et binaires.
- ❖ Réaliser des essais adsorption /désorption afin d'étudier la possibilité de régénération des charbons testés.
- ❖ Réaliser des essais de combinaison entre l'adsorption et d'autres procédés de traitements comme la coagulation floculation oxydations, afin de tester l'amélioration de l'efficacité du traitement dans le cas d'eaux à fortes teneurs initiales en colorants tels que le RC et le NBB.

***Travaux réalisés dans
le cadre de la thèse***

Travaux réalisés dans le cadre de la Thèse

Communication internationale

 <p>Université Mohan ed Khiaier Biskra Faculté des Sciences et de la Technologie Département de Génie civil et hydraulique Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface (LARHYSS)</p> <p>ATTESTATION DE PARTICIPATION</p> <p>Je soussignée, Présidente du colloque atteste que :</p> <p>BENAMMAR Halima Setti</p> <p>A participé au Colloque Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides et Semi-Arides (CMEEZASA'2021), qui s'est déroulé à Biskra du 22 au 23 Mars 2021 avec un poster intitulé : Élimination du naphтол bleu black du rejet industriel par adsorption sur charbon actif.</p> <p>Co-auteurs : GUERGAZI Saadia et ACHOUR Samia.</p> <p>La présidente du colloque Pr. Samia GUERGAZI</p>	<p><u>Benammar H. S., Guergazi. S., Achour, S (2021)</u> Elimination du naphтол bleu black du rejet industriel par adsorption sur charbon actif. Colloque Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement en Zone arides et Semi Arides (CMEEZASA'2021)-A travers Google Meet, 22-23 Mars, Laboratoire LARHYSS, Université de Biskra.</p>
 <p>Journal STEE International ASTEE 2014-2019 Certificat de Participation</p> <p>Nous attestons que :</p> <p>Halima Setti Benammar</p> <p>A participé (e) au Colloque International Eau-Energie-Climat'2019 (ZEC-2019) Hammamet, 16-17-18 Décembre 2019</p> <p>Avec le poster : Elimination d'un colorant azoïque(Rouge Congo) par adsorption sur charbon actif en poudre et en grain</p> <p>Co-auteurs: Saadia Guergazi, Samia Achour</p> <p>Coordinateur Eau- Energie-Climat-2019 Pr. Samia GUERGAZI</p> <p>Fait à Hammamet, le 18 Décembre 2019</p>	<p><u>Benammar, H. S., Guergazi, S., Achour, S. 2019.</u></p> <p>Elimination d'un colorant azoïque (Rouge Congo) par adsorption sur charbon actif en poudre et en grain. Colloque international Eau-Energie-Climat' 2019. Hammamet, 16-17-18 Décembre 2019</p>

 <p>Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université Frères Mentouri Constantine 1 Laboratoire de Biologie et Environnement</p>  <h3>ATTESTATION DE PARTICIPATION</h3> <p>La présidente du Séminaire International Environnement et Toxicologie « <i>Sinextox</i>'2019 » qui a eu lieu à Constantine le 18 et 19 février 2019, atteste que :</p> <p>Mme/Melle/Mr : BENAMMAR Halima Setti a participé avec une communication affichée Intitulée : ELIMINATION DU COLORANT AZOÏQUE « NAPHTOL BLUE BLACK » PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE. Co-auteurs : Guergazi Saïdia et Achour Samia</p> <p>Présidente du comité scientifique Pr. AFRI-MEHENNAOUI Fatima Zohra</p> <p>Université Frères Mentouri Constantine جامعة الاخوة منتوري قسنطينة Laboratoire de Biologie et Environnement مختبر البيولوجيا و البيئة</p> <p>Présidente du séminaire Pr. SAÏDIA Guergazi</p> <p><i>Sinextox</i>'2019, Constantine, 18-19 février 2019</p> 	<p><i>Benammar, H. S., Guergazi, S., Achour, S. 2019.</i> Elimination du colorant azoïque Naphtol Blue Black par adsorption sur charbon actif en poudre. Séminaire international Environnement et Toxicologie “<i>Sinextox</i>’ 2019”. Constantine le 18 et 19 février 2019.</p>
 <p>Université Kasdi Merbah Ouargla Faculté des Sciences Appliquées Département Génie Civil et Hydraulique</p>  <h3>ATTESTATION DE PARTICIPATION</h3> <p>Je soussigné, Président du séminaire atteste que :</p> <p>BENAMMAR HALIMA SETTI</p> <p>a participé au 1^{er} Séminaire Maghrébin sur l'Eau et l'Environnement dans les Zones Arides (SREEZA'1) : Eau et Santé, qui s'est déroulé à Ouargla, du 23 au 25 Avril 2018, par une communication intitulée : ELIMINATION DU COLORANT AZOÏQUE « ROUGE CONGO » PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE. Co-auteurs : GUERGAZI Saïdia, ACHOUR Samia.</p> <p>Président du Séminaire Dr. SAGGAT Saïd</p> 	<p><i>Benammar, H. S., Guergazi, S., Achour, S. 2018.</i> Elimination du colorant azoïque “Rouge Congo” par adsorption sur charbon actif en poudre. 1^{er} Séminaire Maghrébin sur l’Eau et l’Environnement dans les Zones Arides (SREEZA’1). Ouargla, du 23 au 25 avril 2018.</p>

PROJETS DE RECHERCHE

Membre d'un projet de recherche PRFU agréé en 01-01-2021, Code : **A17N01UN070120200007**, Intitulé : Etude des performances de l'oxydation Fenton et du charbon actif pour l'élimination des résidus médicamenteux et des colorants

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Direction Générale des Enseignements et de la Formation Supérieurs
Direction de la Formation Doctorale et de l'Habilitation Universitaire

Sous-Direction de la Recherche-Formation et de l'Habilitation Universitaire

ÉTAT D'AGRÈMENT

N° : 02 / S.D.R.F.H.U / 2020 bis

Établissement : Université de Biskra
Domaine : SCIENCES ET TECHNOLOGIES
Filière: Hydraulique

Session Ordinaire : 2020 bis

Intitulé du projet	Chef du projet	Membres	Grade	Observations
Etude des performances de l'oxydation Fenton et du charbon actif pour l'élimination des résidus médicamenteux et des colorants	Mme. OUNOKI SAMIRA	- M. lahiouel salih	Doctorant	- Projet agréé à partir du : 01/01/2021 - Durée du projet: 04 ans - Code de projet: A17N01UN070120200007
	Grade: MCA	- Mme. Benammar Halima Setti	Doctorant	

09/11/2020



Publication internationale

<p>Desalination and Water Treatment www.deswater.com doi: 10.5004/dwt.2021.27031</p> <p>221 (2021) 396–405 May</p> <p>Removal of Congo red and Naphthol blue black dyes from aqueous solution by adsorption on activated carbon. Characterization, kinetic and equilibrium in nonlinear models studies</p> <p>Halima Setti Benammar^{a,b}, Saadia Guergazi^{a,b*}, Soufiane Youcef^{a,b}, Leila Youcef^{a,b}</p> <p><small>^aResearch Laboratory in Subterranean and Surface Hydraulics, Biskra University, Algeria ^bDepartment of Civil Engineering and Hydraulic, Faculty of Sciences and Technology, Biskra University, P.O. Box: 145 RP, Biskra 07000, Algeria, emails: s.guergazi@univ-biskra.dz (S. Guergazi), halimasetti.benammar@univ-biskra.dz (H.S. Benammar), soufiane.youcef@univ-biskra.dz (S. Youcef), l.youcef@univ-biskra.dz (L. Youcef)</small></p> <p>Received 29 August 2020; Accepted 9 January 2021</p> <hr/> <p style="text-align: center;">ABSTRACT</p> <p>The objective of our study is to test the performance of the commercial powdered activated carbon (PAC) in the elimination by adsorption of two di-azo dyes, Congo red (CR) and Naphthol blue black (NBB), were used directly without any treatment. The PAC was characterized using X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, Brunauer-Emmett-Teller, and the pH point of zero charges (pH_{pzc}). The adsorption studies were conducted on a batch process and under the effect of various operational parameters such as contact time, pH, and initial concentration of the tested dyes. The adsorption mechanism with nonlinear equations, such as pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion, Elovich kinetics, Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich isotherm was also studied. The adsorption process occurred rapidly for NBB than CR. However, the maximum adsorption capacity was obtained with CR (53.17 mg/g). The findings showed that CR and NBB's adsorption processes favor the pattern of pseudo-first-order. The maximum removal of two dyes was achieved under acidic condition. The adsorption efficiency also decreased with the initial increase in the contents of the CR and NBB. The Langmuir isotherm offered the best fit to experimental data suggesting homogeneous dispersion of adsorption sites.</p> <p><small>Keywords: Adsorption; Congo red; Naphthol blue black; Powdered activated carbon; Kinetic; Isotherm nonlinear</small></p>	<p>Halima Setti Benammar, Saadia Guergazi, Soufiane Youcef, Leila Youcef (2021) Removal of Congo red and Naphthol blue black dyes from aqueous solution by adsorption on activated carbon. Characterization, kinetic and equilibrium in nonlinear models studies. Desalination and Water Treatment. 221 : 396–405.</p> <p>doi: 10.5004/dwt.2021.27031</p>
---	---