REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOHAMED SEDDIK

BEN YAHIA JIJEL

جامعة جيجل
مكتبة كلية العلوم والتكنولوجيا
رقم الجرد M2342

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : **Génie des Procédés**

Option : **Génie de l'environnement**

Par

CHERAITIA Khadidja et CHAIBEDDRA Keltoum

Thème

Valorisation d'un déchet agricole pour l'adsorption de deux polluants organiques : comparaison avec le charbon actif et le Kaolin

Devant le jury :

Président :	A.BEICHA	Professeur	Univ. Jijel
Examinateur :	F.BOUERMMAD	MC.A	Univ. Jijel
Rapporteur :	K.RIDA	Professeur	Univ. Jijel

2015-2016

Remerciements

Nous remercions Dieu tout Puissant de nous avoir permis de mener à terme ce projet.

Nos remerciements vont tout spécialement à nos familles, qui ont nous supporter et encourager tout au long de notre vie, ainsi que pour leur aide inestimable, leur patience et leur soutien indéfectible.

Nous remercions notre encadreur ***Mr RIDA Kamel*** *Professeur à l'université de Jijel pour son encadrement, son encouragement, sa disponibilité, sa gentillesse et ses conseils qui ont été très bénéfiques.*

Nous tenons aussi, à remercier tout les enseignants qui ont contribué de près ou de loin à notre formation.

On remercie vivement l'ensemble des membres du Jury qui nous fait grand Honneur d'avoir accepter d'évaluer ce travail.

Nous remerciements vont aussi au personnel de laboratoire qui nous a permets d'accédés au matériels du laboratoire et pour son aide.

Nous remercions finalement notre famille

Dédicace

A ma chére mére Fatiha

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de mon Père Mohamed

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Je vous dédie aujourd'hui ma réussite. Que Dieu, le miséricordieux, vous accueille dans son éternel paradis.

A la mémoire de mon cher Omar Boubekeur

Je dédie ce travail aussi a :

Mes sœurs Noussaiba et Hadjer, et mon frére Abd el-Nacer, pour leurs encouragements et leur amour,

Ma sœur Zieneb et son époux Mohamed et leurs ange Maissa

Mon binôme Keltoum, pour tous ce qu'on a partagé ensemble

Mes chers amis Khadidja, Saliha, Ahlem, Assma, Faten, Rima, Raouf, Toutes les personnes proches que je n'ai pas citées.

Toute la promo génie de l'environnement 2016

Tous les membres de ma famille,

Ceux qui me sont chers,

Douja

Dédicace

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur celle qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi ; MAMAN que j'adore! Puisse Allah, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon cher PAPA rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon grand frère Otman et sa femme Madiha

A mes chères sœur :Kaoutar et Alaa je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mon chère frère Omar qui ma vraiment aider dans ce travail merci beaucoup frère que Dieu te protège.

A toute ma famille

A mes grand-mère Zoulikha et Yamina

A celui qui ma soutenu pendant ce travail " Mohamed"

A Mon beau père A.Kader et ma belle mère Alima, mes belles sœurs Tiziza et Fatima et a toute ma belle famille sans oublier les deux anges Alaa Eddine et Amina

AMon cher binôme et ma sœur Khadidja

A mes amies Touba, Hakima, Zouna, Assia, Hadjer, Khadidja, Salih , Sihem, oumayma, Asma, Rima, Zineb.

A tout mes collèges du Master 2 génie des procédés (environnement et matériaux)

Keltoum

Nomenclatures

1. Liste des abréviations

CAC : Charbon Actif Commercial.

KT : Kaolin.

CAB : Charbon Actif préparé activé par la Base.

CA-600 : Charbon Actif préparé activé thermiquement à la température 600°C .

pH : Potentiel Hydrogène.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

ph-ph : phénol phtaléine

pH_{CN} : pH au point de charge nulle

FTIR : Spectroscope Infrarouge à Transformé de Fourrier

2. Liste des symboles

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de solution (L).

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

q_t : quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour pseudo premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour pseudo second ordre (g/mg min)

I : valeur de l'épaisseur de la couche limite

k_i : constante de la diffusion intra particulaire (en $mg.l^{-1}.s^{-0.5}$).

t : temps (min)

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/l) à t=0

C_e : concentration du substrat (mg/l) à l'instant t du processus d'adsorption

R : constant des gaz parfaits 8.314 J/mol.K

T : température absolue (K)

Liste des tableaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1. Principales différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.....6

Tableau I.2. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels.....6

CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Méthyle.....16

Tableau II.2 : Conditions opératoires d'étude de cinétique et isothermes d'adsorption.....22

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCISSIONS

Tableau III.1 : résultats d'analyse des spectres IR d'adsorption de l'acide acétique. 27

Tableau III.2 : résultats d'analyse des spectres IR avant et après adsorption de VM 27

Tableau III.3 : Valeurs des pH_{CN} déterminé pour les quatre adsorbants. 30

Tableau III.4 : paramètres caractérisant de l'adsorption d'acide acétique sur les trois adsorbants. 39

Tableau III.5 : paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption du l'acide acétique sur les trois adsorbants. 40

Tableau III.6 : paramètres caractérisant les modèles d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants. 44

Tableau III.7 : paramètres caractérisent la cinétique d'adsorption du VM sur les trois adsorbants. 50

Tableau III.8 Paramètres thermodynamiques relatives à l'adsorption du colorant VM sur les trois adsorbants. 51

Tableau III.9 : Paramètres caractérisant les modèles d'adsorption de colorant VM sur les trois adsorbants. 55

Liste des figures

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.....7

Figure I.2 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gilles et al.....10

CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Présentation de l'arbre - Brachychitonpopulneus 17

Figure II.2 : présentation de déchet utilisé au préparation de charbon actif. 17

Figure II.3 : Protocole opératoire de préparation des adsorbants : CAB et CA_600°C.....18

Figure II.4: Représentation de l'appareil utilisé pour l'analyse par spectroscopie IR.....20

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCISSIONS

Figure III.1 : spectres IR des trois adsorbants après et avant l'adsorption de l'acide acétique. 25

Figure III.2 : Spectres IR d'adsorption de VM sur les trois adsorbants.....26

Figure III.3.a : Images MEB des adsorbants utilisés 29

Figure III.4 : le point charge zéro des quatre adsorbants. 30

Figure III.5: Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide acétique sur le trois adsorbants.....32

Figure III.6 : effet de masse des adsorbants.....33

Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.....34

Figure III.8 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.....35

Figure III.9 : effet de la température sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.....36

Figure III.10 : cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre pour les trois adsorbants....37

Figure III.11 : le modèle de diffusion intra-particulaire pour les trois adsorbants. 38

Figure III.12 : Variation de Ln(K_d) en fonction de 1/T des trois adsorbants.....6

Figure III.13 : isothermes d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.....42

Figure III.14 : linéarisation selon le modèle de Freundlich pour les trois adsorbants. 43

Figure III.15 : effet la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du VM

.....45

Figure III.17 : effet de masse d'adsorbant 46

Figure III.18 : Effet de la température 47

Figure III.19 : Effet du pH sur l'adsorption du VM pour les trois adsorbants.....48

Figure III.20 : cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre. 49

Figure III.21 : tracé Ln(1000*K_d) en fonction de 1/T(K^{-1}). 52

Figure III.22 : Isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants à température ambiante. 53

Figure III.23 : Linéarisation selon le modèle de Freundlich.....56

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIE

Introduction 1

I.1. Pollution 1

I.1.1. définition de la pollution 1

I.1.2.3. Pollution de l'eau 1

I.1.2.1 pollution atmosphérique 1

I.1.2.2 Pollution des sols 1

I.1.2.Types de pollution 1

I.1.3. Origine de la pollution de l'eau 2

I.1.4. Les différents types d'eaux usées 2

I.2. Types de polluants 3

I.2.1. Polluants organiques 3

I.2.2. Polluants inorganiques 3

I.3. procédés de traitements des polluants organiques 4

I.3.1. Procédés chimiques 4

I.3.1.1. Les procédés d'oxydation classique 4

I.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) 4

I.3.2. procédés physico-chimique 4

I.3.2.1 La coagulation-floculation 4

I.3.2.2 les techniques membranaires 5

I.3.2.4 Procédé d'adsorption 5

I.3.2.3 l'échange d'ions 5

I.6.3.1 Principaux types d'adsorbants 6

I.6.3.1.1 Préparation de charbon actif 6

I.6.3.2 Cinétique d'adsorption 7

I.6.3.2.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption 8

a/ Modèle de pseudo premier ordre (PPO) 8

b/ Modèle pseudo-second-ordre (PSO) 8

c/ Modèle intra-particulaire) 8

I.6.3.4 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide 9

I.6.3.3 Equilibre d'adsorption (Isothermes d'adsorption) 9

I.6.3.4.1 Isotherme de Freundlich 11

I.6.3.4.2 Isotherme de Langmuir 11

1.6.3.4.3 Isotherme de Temkin 11

I.6.5 Facteurs influençant le procédé d'adsorption 12

CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction 15

II.2. Choix des adsorbats 15

II.2.1. Acide acétique 15

I.2.2.1 Colorants acides ou anioniques 15

CHAPITRE II : MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction 15

II.2. Choix des adsorbats 15

II.2.1. Acide acétique 15

I.2.2.1 Colorants acides ou anioniques 15

I.2.2 Mise en œuvre des colorants 15

I.2.2.2 Colorants basiques ou cationiques 16

I.2.2.4 Colorants réactifs 16

I.2.2.3 Colorants à complexe métallique 16

II.2.3 Colorant cationique (Vert de Méthyle) 16

II.3. Les adsorbants étudiers 17

II.3.1 Préparation du charbon actif 18

II.4 Technique d'analyse 20

II.4.1.Spectrophotométrie moléculaire UV Visible 20

II.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) 21

II.4.3 Microscope électronique à balayage (MEB) 21

III.1.4 détermination de point de charge nulle (pH_{CN}) 30

III.2. Etude de l'adsorption de l'acide acétique 31

III.2.1. Etude paramétrique 31

III.2.1.1. Effet de la concentration initiale et le temps de contact 31

III.2.1.2. Effet de masse d'adsorbant 33

III.2.1.3 Effet de la vitesse d'agitation 33

III.2.1.4. Effet de la force ionique 34

III.2.1.5. Effet de la température 35

III.2.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption 36

III.2.3 Etude thermodynamique 40

III.2.4. Etude des isothermes d'adsorption 21

III.2.4.1. Etablissement de type d'isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants 42

III.2.4.2. Validation des modèles d'équilibres 44

III.3. Etudede l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les trois adsorbants 46

III.3.1. Etude paramétrique 46

III.3.1.1. Effet de la concentration initial et le temps de contact 46

III.3.1.2 Effet de la masse de l'adsorbant 48

III.3.1.3. Effet de la température 48

III.3.1.4. Effet du pH 49

III.3.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption 50

III.3.3. Etude thermodynamique 52

III.3.4. Etude des isothermes d'adsorption 54

III.3.4.1 Isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants 54

III.3.4.2. Validation des modèles d'équilibres 56

CONCLUSION GENERALE

مكتبة الكلية
كلية العلوم و التكنولوجيا

Introduction générale

Introduction générale

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. **[1]**

Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements ont été déjà mises en œuvre. Parmi les techniques physiques, on peut citer l'adsorption sur divers matériaux. Les charbons actifs sont, depuis longtemps, reconnus comme étant particulièrement adaptés à l'adsorption et à l'élimination des composés indésirables, sa présence est notée dans de nombreux domaines industriels (purification de l'eau, de l'air, décoloration, séparation et raffinage des produits industriels...). **[2]**

L'objectif de notre travail est d'une part la valorisation d'un déchet naturel et son application dans l'élimination par adsorption de deux polluants organiques l'acide acétique (AA) et le colorant cationique Vert de Méthyle (VM) contenus dans une solution aqueuse, et d'autre part une étude comparatives avec deux adsorbants : le charbon actif commercial (CAC) et le Kaolin de Tamazert (KT).

Le présent mémoire est structuré en trois chapitres.

- *Le premier chapitre* est consacré à une étude bibliographique sur les polluants et leur impact environnemental, les méthodes de traitement avec plus de détails sur le procédé d'adsorption.
- *Le deuxième chapitre*, présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.
- *Le troisième chapitre* est consacré d'une part à la caractérisation des quatre adsorbants utilise dans ce travail (Charbon actif commercial(CAC), Kaolin de Tamazert (KT), et deux charbon actif synthétise à partir d'un résidu agricole (CA-600) et (CAB)) et d'autre part à l'étude de l'adsorption de l'acide acide et du colorant vert de méthyle sur les adsorbants étudiés.

Enfin, une conclusion rassemble les résultats de cette contribution avec une proposition de quelques perspectives.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

L'environnement est la clé d'une meilleure santé, déclare l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) à la Conférence ministérielle « Santé et Environnement » (Londres, juin 1999). **[1]**

Cet environnement est influencé par la pollution dans ses différents compartiments (l'eau, sol et air), qui résulte des processus d'industrialisation ou tout simplement de l'activité humaine. **[3]**

I.1 Pollution

I.1.1 Définition de la pollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. **[4]**

I.1.2 Types de pollution

I.1.2.1 Pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique concerne la dégradation de l'air que nous respirons à cause de substances polluantes qui se retrouvent dans l'atmosphère.

I.1.2.2 Pollution des sols

La notion de pollution du sol désigne toutes les formes de pollution touchant n'importe quel type de sol (agricole, forestier, urbain…).

Un sol pollué devient à son tour une source possible de diffusion directe ou indirecte de polluants dans l'environnement, via l'eau, les envols de poussières, émanations gazeuses ou via une déconcentration et transfert de polluants par des organismes vivants (bactéries, champignons, plantes à leur tour mangés par des animaux.

I.1.2.3 Pollution de l'eau

L'eau qui est un composé chimique ubiquitaire sur la Terre, s'est révélée être indispensable au développement de la vie humaine, animale et végétale, ainsi qu'à tous les écosystèmes. Sa maîtrise a été le moteur de l'évolution des sociétés et des civilisations anciennes et récentes **[3]**.Elle couvrent les trois quarts de la surface de la terre. Elle est aussi emmagasinée dans les cavités de son sous-sol et suspendue dans l'atmosphère qui l'entoure. Elle se présente sous trois formes (solide, liquide et vapeur). **[5]**

L'eau est le dissolvant universel, elle est utilisée et ensuite rejetée, contenant souvent des polluants en suspension, flottants et dissous. Suite à la croissance et l'expansion des secteurs industriels, l'assimilation de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans les rivières et les lacs ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement de la pollution. La qualité de l'eau constitue donc aujourd'hui un enjeu environnemental primordial. **[5,6]**

I.1.3. Origine de la pollution de l'eau

Les eaux usées résiduaires urbaines (ERU), ou eaux usées, dans les réseaux d'égouts, sont composées d'un mélange de déchets liquides, de matières solides, de débris et de polluants chimiques provenant essentiellement de l'activité humaine. (Résidentielle, institutionnelle, commerciale et industrielle). Du fait de cette charge polluante, il est important d'épurer ces eaux, au niveau de stations d'épuration, avant de les rejeter dans l'environnement ou le milieu récepteur. En effet, ce rejet peut avoir des conséquences néfastes pour le milieu récepteur, en particulier pour les organismes vivants qu'il héberge, mais également pour l'homme ou pour les activités qu'il réalise au niveau de ce milieu. **[7,8]**

Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses. On s'accorde à considérer l'industrie comme le principal agent polluant.

Les 3 principales catégories de pollueurs sont : l'industrie, l'agriculture, et l'urbanisation.

Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel. **[4]**

I.1.4 Les différents types d'eaux usées

Elles constituent généralement les eaux usées : urbaines, pluviales, agricoles et industrielles. **[4]**

Les eaux usées industrielles : Leur composition est liée au type d'industrie implantée dans la commune, elle dépend d'une multitude de paramètres (type d'industrie, production, nettoyage...), les différentes étapes du procédé industriel, l'état des équipements,...etc. Par ailleurs, il existe des caractéristiques communes entre les effluents de la même industrie.

En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement. Parmi les polluants transitant dans les eaux usées d'origine industrielle nous pouvons citer les métaux lourds, les colorants, les toxines organiques, les huiles et graisses, les hydrocarbures, etc. **[5,7]**

I.1.5 Types de polluants

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville.

Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes. La pollution chimique (minérale) libère dans ces derniers divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures)**[9].**

I.1.5.1 Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer.

Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune. Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite parles papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_4^{2-}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris **[9].**

I.1.5.2 Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement. **[9]**

I.6 Procédés de traitements des polluants organiques

I.6.1 Procédés chimiques

I.6.1.1 Procédés d'oxydation classique

Les techniques d'oxydation classique utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O_3), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables parles microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur charbons actifs ou la Nanofiltration. [7]

I.6.1.2 Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Les POAs regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en CO_2et H_2O au moyen du rayonnement UV en présence d'hydrogène peroxyde. [7]

I.6.2 Procédés physico-chimique

I.6.2.1 Coagulation-Floculation

C'est un procédé de traitement primaire qui permet d'éliminer des impuretés contenues dans l'eau grâce à la réaction d'émulsion. La coagulation a donc pour but principal de déstabiliser les fines particules en suspension pour ainsi faciliter leur agglomération. Généralement caractérisé par l'injection et la dispersion rapide de produits chimiques, ce procédé permet d'augmenter substantiellement l'efficacité des traitements secondaires.

Cependant, cette technique seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration des polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques ou des colorants.

I.6.2.2 Techniques membranaires

Les méthodes de séparation membranaire sont des procédés de séparation utilisant comme agent séparant une membrane qui est une couche mince de matière. Elle permet l'arrêt ou le passage sélectif de certaines substances dissoutes ou non dans un mélange, entre les

deux milieux qu'elle sépare. La partie du mélange retenue par la membrane est appelée retentât alors que celle qui traverse cette dernière est appelée permeat.

La séparation se fait sous l'action d'une force motrice de transfert selon un mécanisme de séparation défini. Les caractéristiques des membranes sont déterminées par deux paramètres : la perméabilité et la sélectivité.

I.6.2.3 L'échange d'ions

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de la même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions).Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeur ou moins nocifs.

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de « procédé de sorption » **[10]**

I.6.3 Procédé d'adsorption

Parmi les procédés physico-chimique de traitement qu'on peut citer : l'adsorption.

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimie-sorption et la physisorption.

Le tableau suivant montre une comparaison entre ces deux types. **[11]**

Tableau I.1.Principales différence entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	> la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
Cinétique	Très rapide	Lente

I.6.3.1Principaux types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau I.2. Caractéristiques des principaux adsorbants industriels. **[12]**

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Talles des pores (nm)	porosité interne
Charbon actif	400 à 2000	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8
Zéolites	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6

I.6.3.1.1 Préparation de charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production de charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont: le bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olive, noyaux de dattes, la paille, la sciure de bois...etc.

- **Carbonisation**

Après séchage de la matière première, il est procédé à une carbonisation qui s'effectue sous atmosphère contrôlée à 400 - 600°C pendant 5 à 6 heures, celle-ci a pour but d'éliminer les matières organiques volatiles emprisonnées dans le squelette carboné. La carbonisation se déroule généralement à une vitesse grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Les produits obtenus après carbonisation n'ont pas une forte capacité d'adsorption car leur structure poreuse est limitée (surface spécifique $10m^2/g$).

- **Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse des matériaux .On peut distinguer deux voies d'activation:

Une activation physique ou le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à 1000°C.

Une activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique (H_2PO_4) ou sulfurique, KOH,...etc.

I.6.3.2Cinétique d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et se concentre à sa surface. Ce processus se déroule en quatre étapes (figure I.1). **[11]**

Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la Phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

Diffusion interne : Les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores.

L'adsorption : représente la fixation quelques soit physique ou chimique du soluté sur le site actif de la surface.

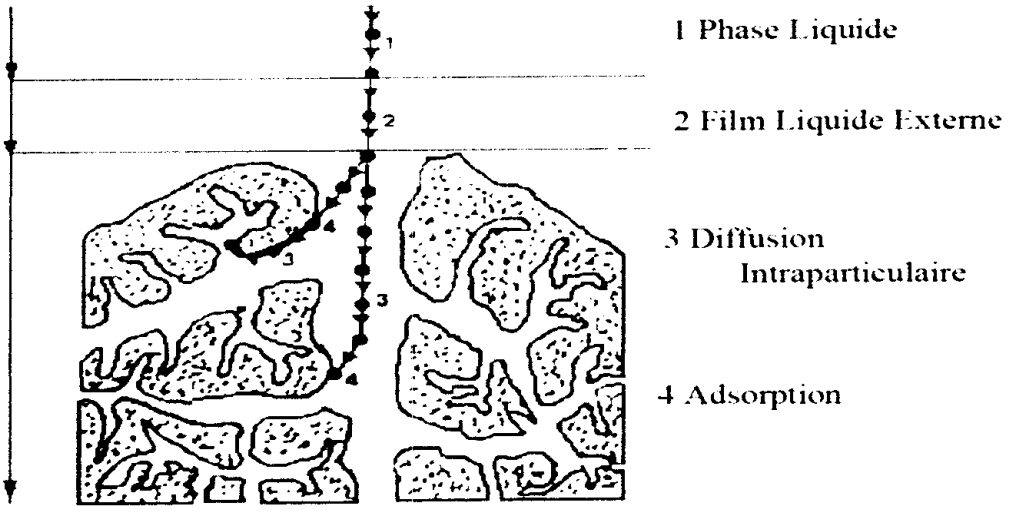


Figure I.1 : Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide. **[11]**

I.6.3.2.1 Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), et la diffusion intra-particule ;

a/ Modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'expression est donnée par Lagergren**[13]** :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad (1)$$

Où :

k_1: constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1}).

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

q_t: la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

t: temps de contact en (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

On trace ln $(q_e-q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e.

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. **[14]**

b/ Modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante **[15]**:

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

Où :

K_2: constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption (g/mg/min).

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

q_t: quantité adsorbée au temps t en (mg/g).

t : temps de contact en (min).

Après intégration et linéarisation on obtient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \textbf{(3)}$$

On trace $\frac{t}{q_t} = f(t)$, on obtient une droite qui donne $k_2$et q_e.

Contrairement au modèle de premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption). **[14]**

d/ Modèle de la diffusion intra-particule :

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = k_I . t^{0.5} \qquad \textbf{(4)}$$

où:
k_i : la constante de la diffusion intra particule en (mg/g $min^{1/2}$).
La constante k_i est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

I.6.3.3 Equilibre d'adsorption (Isothermes d'adsorption)

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

Elles permettent essentiellement de :

- Déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un adsorbant par un adsorbat,
- D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- Choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

I.6.3.4 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées :

Type S(Sigmoïde)**:** Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L(Langmuir) : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H (Haute affinité)**:** Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C (partition Constante) **:** Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

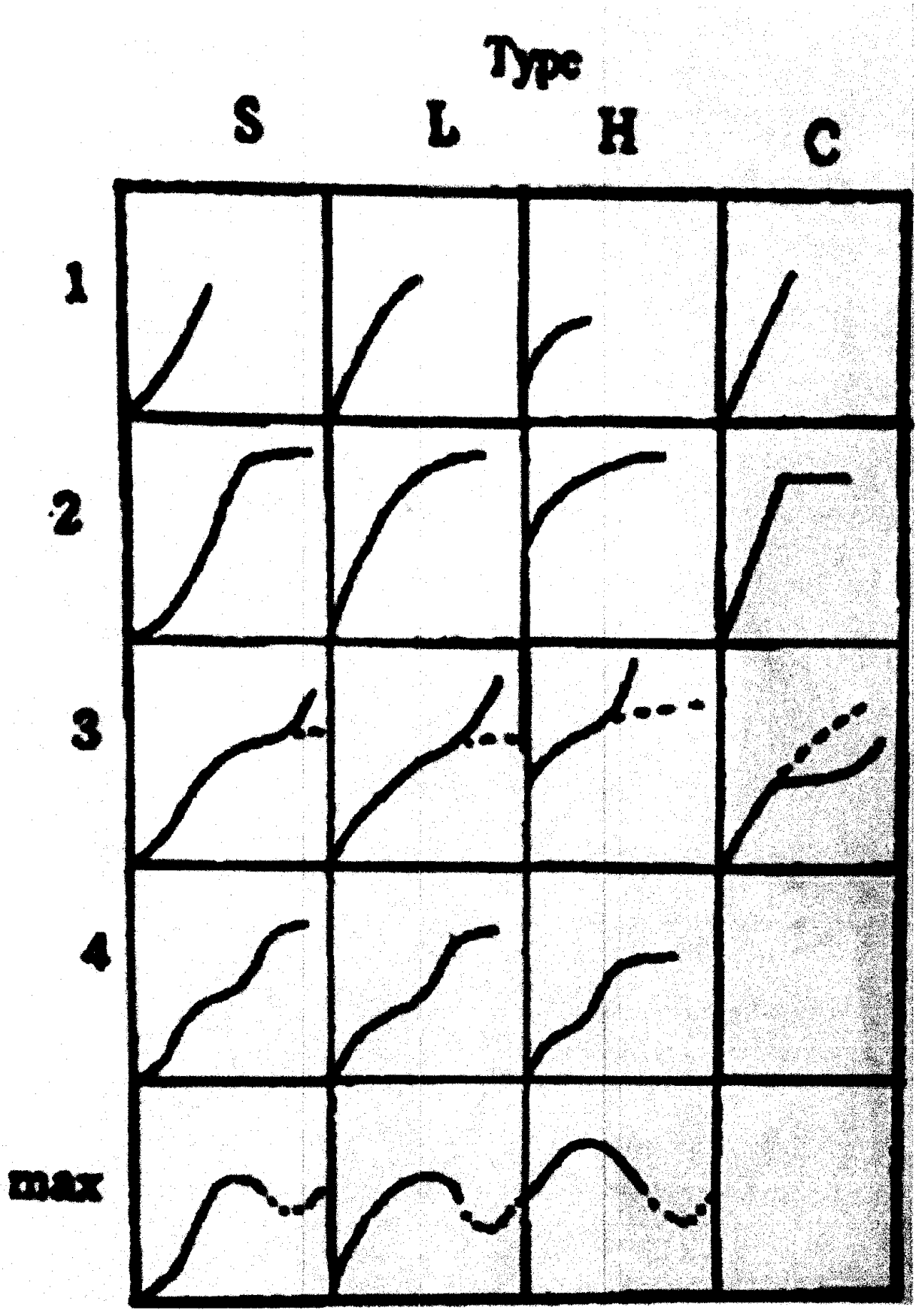


Figure I.2 : Allures des isothermes d'adsorption selon Gil et all.

Dans la littérature de nombreux modèles d'isotherme sont disponibles. Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont les modèles les plus fréquemment utilisés pour décrire les données expérimentales d'isotherme d'adsorption, en raison de leur simplicité

I.6.3.4.1 Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques.

Elle repose sur les hypothèses suivantes:

- ✓ L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie ;
- ✓ L'adsorption se produit en monocouche ;
- ✓ Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- ✓ La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- ✓ Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L * C_e}{1+K_L * C_e} \quad (4)$$

La linéarisation de l'équation (II) conduit à l'équation suivante:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L * q_m} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

Avec :

q_e: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

q_m : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);

K_L: constante d'équilibre de Langmuir (L/g).

La viabilité d'une adsorption peut encore se définie a partir du constante de réhabilité R_L

$$R_L = \frac{1}{1+K_L * C_0} \quad (6)$$

R_L : constante de réhabilité

C_0 : concentration initiale

L'équilibre est dit :

-favorable si $0 < R_L < 1$;

-défavorable si $R_L > 1$;

-linéaire si $R_L = 1$;

I.6.3.4.2 Isotherme de Freundlich

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n_f) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_{e=K_F} * C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

Les constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption, peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression pour donner :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (8)$$

I.6.3.4.3 Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante :

$$q_e = B \ln(K_T * C_e) \quad (9)$$

Les constantes de Temkin (B et K_T) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la linéarisation suivante :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (10)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (11)$$

q_e: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l) ;

K_T : constante d'équilibre de Temkin (l/mg) ;

R : constante des gaz parfaits (8.314 J mol^{-1}. K^{-1}) ;

T : température en K ;

I.6.5Facteurs influençant le procédé d'adsorption

- **Température**

L'adsorption physique s'effectue à des basses températures (phénomène exothermique), alors que l'adsorption chimique demande des températures plus élevées (phénomène endothermique). Ce qui nécessite de fixer la température du processus dès le départ. En pratique, il n'y a pas de modification significative dans l'intervalle 5-20°C (Cardot.1999).

- **pH**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH. Selon Bouchemal (2007), l'élimination optimale de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre est observée à des pH acides inférieurs à 6.

- **Surface spécifique**

Plus la surface spécifique est grande, plus on aura une meilleure adsorption, ceci a été montré dans l'étude d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif.

- **Masse de l'adsorbant**

La capacité d'adsorption est d'autant plus grande que la masse de l'adsorbant dans la solution est importante. Du fait du coût élevé des adsorbants, le choix d'un rapport liquide – solide optimal est recommandé.

- **Distribution des diamètres des pores**

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques. Le charbon macroporeux a une meilleure capacité d'adsorption que le charbon mésoporeux dans le cas de macromolécules.

- **Nature des groupements fonctionnels**

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

A la surface des charbons activés, on trouve principalement des sites oxygénés et des sites aminés. Lors de l'étude de l'adsorption du phénol sur charbon actif, Ania et al. (2002) ont constaté que l'adsorption de celui-ci sur des charbons de nature basique est plus importante que sur des charbons de nature acide.

- **Solubilité de l'adsorbat**

La solubilité d'un adsorbat joue un rôle important lors de son adsorption. Plus la solubilité est grande, plus faible sera l'adsorption.

- **Polarité**

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

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

Plus la structure moléculaire des particules à fixer n'est grande, plus le remplissage des pores s'effectuent rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

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

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dont la masse moléculaire est élevée, donc leur chance d'être adsorbées est beaucoup plus grande. **[12]**

Chapitre II :
Matériels et technique expérimentales

II.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter d'une part les caractéristiques physico-chimiques des deux adsorbats étudies (Acide Acétique et le colorant cationique Vert de Méthyle) et d'autre part les différents matériaux adsorbants : CAC, Kaolin et deux charbons synthétisés à partir des résidus d'un arbre (BRACHYCHITON). Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyses utilisées au cours de ce mémoire (UV-vis, FTIR, MEB, pH_{CN},..).

II.2Choix des adsorbats

L'étude d'adsorption à été réalisée avec des solutions synthétiques contenant des composés de la famille des acides et des colorants. Les molécules choisies sont présentes dans de nombreuses eaux résiduaires.

II.2.1 Acide acétique

L'acide acétique **CH_2– COOH** ou acide acétique glacial, c'est un liquide incolore, de densité légèrement supérieure à celle de l'eau (1,051).Il est très reconnaissable à sa saveur très piquante et son odeur de vinaigre. Sa température de fusion se situe à 16.7° C cela signifie qu'en dessous de cette température, il devrait se solidifier. Il est volatil et hygroscopique.

•L'acide acétique est un réactif relativement peu dangereux, car c'est un acide faible mais il doit être manipulé néanmoins avec précaution.

•Il est peu caustique.

•IL s'avère très irritant pour les voies respiratoires et pour les muqueuses (bouche, yeux, nez), et peut provoquer des brûlures sérieuses. Sous sa forme très pure, il est inflammable.

•En cas de contact, laver immédiatement et abondamment à l'eau. **[20]**

I.2.2 Mise en œuvre des colorants

Nous ne traiterons dans cette revue bibliographique que des colorants solubles dans l'eau. **[27]**

I.2.2.1 Colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des molécules organiques qui présentent des groupes sulfonâtesNaSO3ou carboxylates NaCOO-. Ces colorants sont vendus sous forme de sels de sodium ou de potassium de ces acides. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

I.2.2.2 Colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques sont des sels de composés présentant des groupes amino (–NH2) ou imino (=NH), salifiés par un acide pour donner un sulfate ou un oxalate soluble dans l'eau. En solution, la dissociation fournit donc une partie organique présentant une charge électrique positive, d'où le nom de colorant cationique qui est donné à cette classe.

I.2.2.3 Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

I.2.2.4 Colorants réactifs

Les colorants réactifs, les plus récemment découverts, permettent d'établir des liaisons covalentes entre eux et les fibres d'où la solidité des teintures réalisées. Ils appartiennent à diverses classes chimiques telles que les azoïques et les phtalocyanines. Les molécules de ces composés comportent des atomes labiles dont le départ permet la réalisation de liaisons covalentes avec les groupes appartenant aux fibres tels que les OH de la cellulose et les NH2 et NH des polyamides.

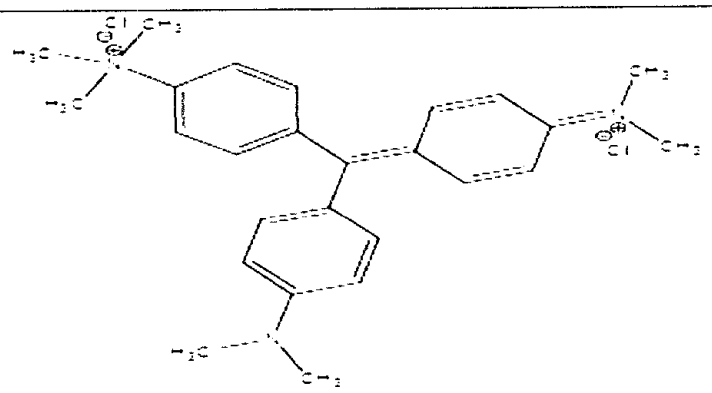
II.2.3 Colorant cationique (Vert de Méthyle)

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible

L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (II-1)

Tableau (II-1) **:** Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Méthyle**[20]**

Nom Usuel	Vert de Méthyle
Formule empirique	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$
Structure	
Masse Molaire	458.47 $g.mol^{-1}$
Absorption maximale Solubilité dans l'eau	632 nm Elevée
Odeur	Inodore

II.3 Les adsorbants étudiés

Les adsorbants que nous avons testés dans ce travail sont au nombre de quatre. Il s'agit du Charbon Actif Commercial (CAC), la Kaolin de Tamazert (KT) et deux charbons synthétisés à partir des résidus d'un arbre (Brachychitonpopulneus). Le mode de préparations de ces charbons est présenté dans le paragraphe suivant.

II.3.1 Préparation du charbon actif

Dans le but de valorisation des déchets végétaux nous avons utilisé comme matière première la croute du fruit d'un arbre nommé « **Brachychitonpopulneus** » est présenté sur la figure II.1.

Ce déchet a une couleur marron foncé et une forme ovale comme le montre la figure II.2.

Figure II.1: Présentation de l'arbre - Brachychitonpopulneus

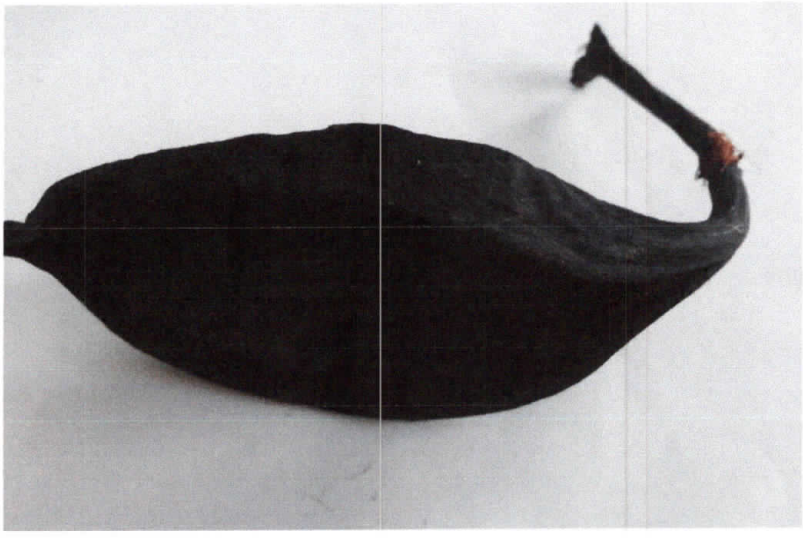


Figure II.2: Présentation de déchet utilisé pour préparation de CA

Dans l'organigramme (figure II.3), nous avons résumé les différents procédés d'activations : Activation thermiquement (CA-600°C) et l'activation chimique (CAB).

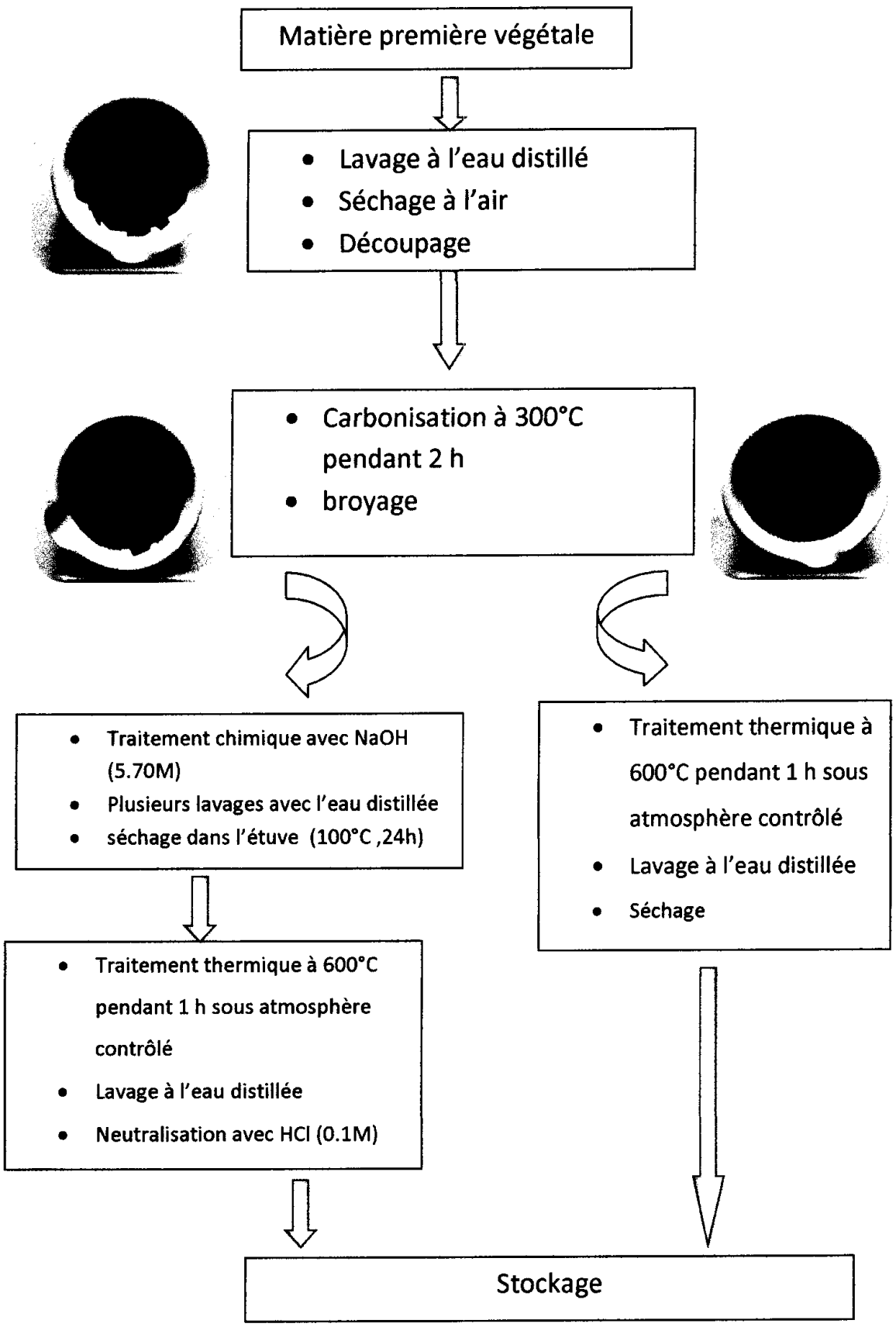


Figure II.2 : Protocole opératoire de préparation des adsorbants : CAB et CA_600

II.4 Technique d'analyse

II.4.1 Spectrophotométrie moléculaire UV-Visible

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

Plusieurs techniques spectroscopiques sont basées sur l'interaction ente la matière et les radiations lumineuses. La spectrométrie d'absorption du rayonnement dans le visible à toujours été une technique de mise en œuvre facile, en s'appuyant sur la structure électronique d'un composé ou plutôt d'une fraction de ce composé pour mètre en évidence sa présence (analyse qualitative) et en connaître la concentration (analyse quantitative). **[21,22]**

L'absorbance, grandeur la plus utilisée, est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé domaine de validité de la méthode, déterminé par étalonnage. Donc, il est nécessaire de connaître le domaine de la linéarité de la courbe d'étalonnage A = f (C). **[23]**

Les lecteurs des absorbances par appareille d'UV-visible ont été effectué dans le laboratoire MPCA à l'université de Jijel.

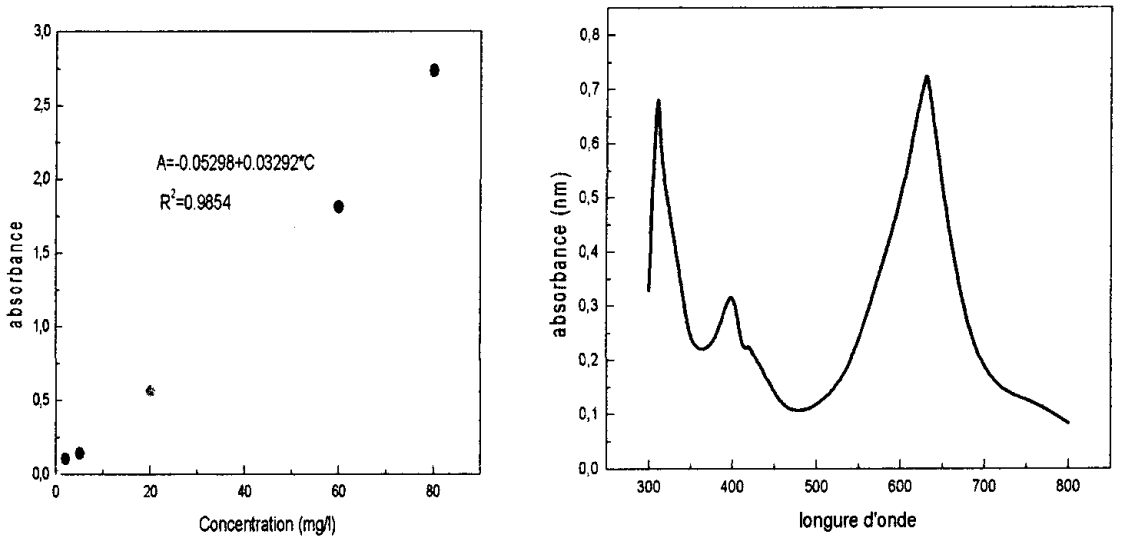


Figure II.3: Courbe d'étalonnage et Spectre UV-visible de vert de méthyle

II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides. Le domaine infrarouge moyen (4000 > υ > 200 cm-1) correspond au domaine d'énergie vibrationnel des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que: la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,...etc.

Les molécules qui absorbent la lumière infrarouge doivent posséder des liaisons polarisées,

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8300 (IRAffinity-1 SHIMADZU) au laboratoire MPCA à l'université de Jijel, dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}

L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge, La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KCl(1/300 en poids).

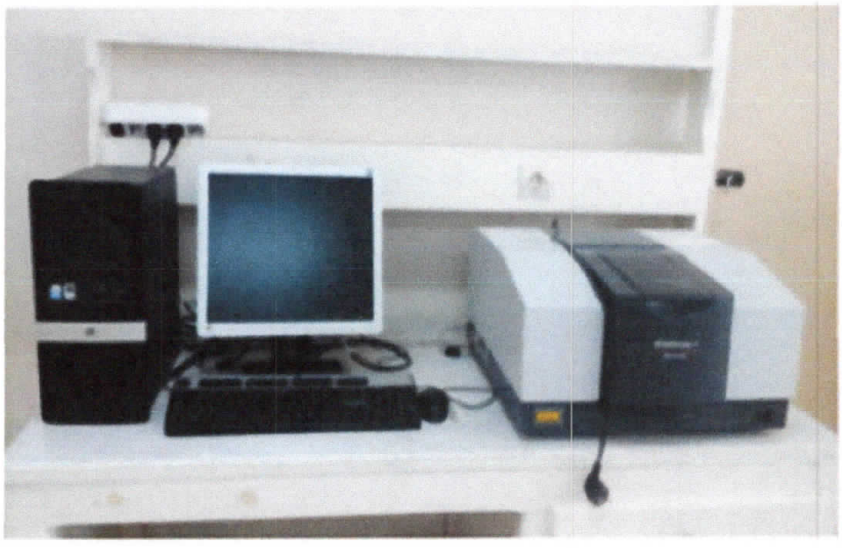


Figure II.4: Représentation de l'appareil utilisé pour l'analyse par spectroscopie IR

II.4.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage occupe une position privilégiée dans la caractérisation microstructurale des matériaux. Le principe de fonctionnement repose sur le fait, que sous le faisceau d'électrons incidents, l'échantillon émet divers signaux électroniques et électromagnétiques suite à l'interaction électron-matière. **[24].**

Les analyses par Microscope électronique à balayage ont été effectuées par l'appareille PHILIPS TYPE FEI QUANTA 200 à l'université de Bejaia.

II.4.4 pH de point de charge nulle (pH_{CN})

Le pHpzc ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le pHpzc est d'utiliser la méthode de dérive du pH, **[25]**qui consiste à placer 25 ml de solution de KCl 0,1 M en flacons et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HC1.On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0,1 g d'échantillon de matériau à caractériser.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH_f = f(pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par l'origine donnes le point isoélectrique **[26].**

II.4.5 Dosage acido-basique

Un dosage acido-basique fait intervenir une réaction acide-base totale entre le réactif à doser et un réactif titrant de concentration connue.

Dans le but de connaitre la concentration de l'acide acétique après adsorption on a effectué un dosage colorimétrique en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur coloré et l'hydroxyde de sodium est le réactif titrant.

II.5 Protocole de l'adsorption

Pour l'étude de l'adsorption de l'acide acétique et du colorant VM sur les trois adsorbants (kaolin-CAC et charbons préparés) on a utilisé un montage qui comprend une plaque chauffante sur laquelle on met un bécher contenant le mélange réactionnel. Ce dernier subit une agitation en continue jusqu'à l'équilibre. Des prélèvements à des intervalles de temps sont effectués pour déterminer la quantité adsorbée en fonction du temps.

Ce système permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, en évitant toute décantation de l'adsorbant. Nous avons procédé à la séparation des deux phases solide et liquide par centrifugation. La détermination de la concentration de la concentration de la solution après adsorption est réalisée par un dosage acido-basique.

Le tableau II.2 présente les Conditions opératoires d'étude de cinétique et isothermes d'adsorption.

Tableau II.2 **:** Conditions opératoires d'étude de cinétique et isothermes d'adsorption.

Paramètres		**Etude de la cinétique d'adsorption**		**Etude des isothermes d'adsorption**	
		Acide acétique	Vert de méthyle	Acide acétique	Vert de méthyle
Masse de l'adsorbant (g)	CAC	0.5	0.5	0.05	0.05
	KT	2	2	0.1	0.1
	CA- 600	0.5	-	0.05	-
	CAB	-	0.5	-	0.05
Volume de la solution à traiter (ml)	CAC	500	500	25	25
	KT	500	500	25	25
	CA-600	500	-	25	-
	CAB	-	500	-	25
Concentration initiale en polluant (mg/l)	CAC	340- 1000	20- 80	-	-
	KT	300- 1000	20- 80	-	-
	CA 600	340- 1000	-	-	-
	CAB	-	20- 80		
Durée de l'expérience (min)	CAC	90	90	90	90
	KT	90	90	90	90
	CA-600	90	-	-	90
	CAB	-	90	90	-
Vitesse d'agitation (rpm)	CAC	600	600	600	600
	KT	600	600	600	600
	CA- 600	600	-	600	-
	CAB	-	600	-	600

Chapitre III : Résultats et discussions

Ce chapitre présente les résultats concernant la caractérisation et l'élimination des polluants considérés sur les différents adsorbants choisis, selon les trois parties suivantes :

- La première partie concerne les résultats de la caractérisation des différents adsorbants utilisés dans ce travail.
- La deuxième partie présente les résultats relatifs à l'étude de l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants (CAC, KT et CA-600).
- La dernière patrie présente les résultats issus de l'étude d'adsorption du colorant cationique (VM) sur les trois adsorbants (CAC, KT et CAB).

III.1. Caractérisation physico-chimique

La connaissance des propriétés physico-chimiques d'un adsorbant est nécessaire pour contribuer à la compréhension du phénomène d'adsorption.

III.1.1. Analyse par spectroscopie FTIR

Les spectres IR des adsorbants (CAC, KT, CAB et CA-600) avant et après adsorption de l'acide acétique sont présentés sur les figures III.1et III.2

L'examen des spectres infrarouges des adsorbants font apparaitre des différentes bandes d'adsorption qui sont présentés dans les deux tableaux III.1et III.2 nous constatons que :

- Les trois adsorbants (CAC, KT et CA_600) présentent plusieurs types de groupements fonctionnels qui peuvent être en faveurs de leurs applications comme des bons adsorbants pour les polluants choisi.
- Pour le cas du charbon actif (CAC) et le kaolin (KT), les spectres IR avant et après adsorption sont presque identiques.
- Dans le cas de l'adsorbant CA-600 on observe une disparition de la bande situé entre 1300 cm^{-1}et1450 cm^{-1} après le procédé d'adsorption.

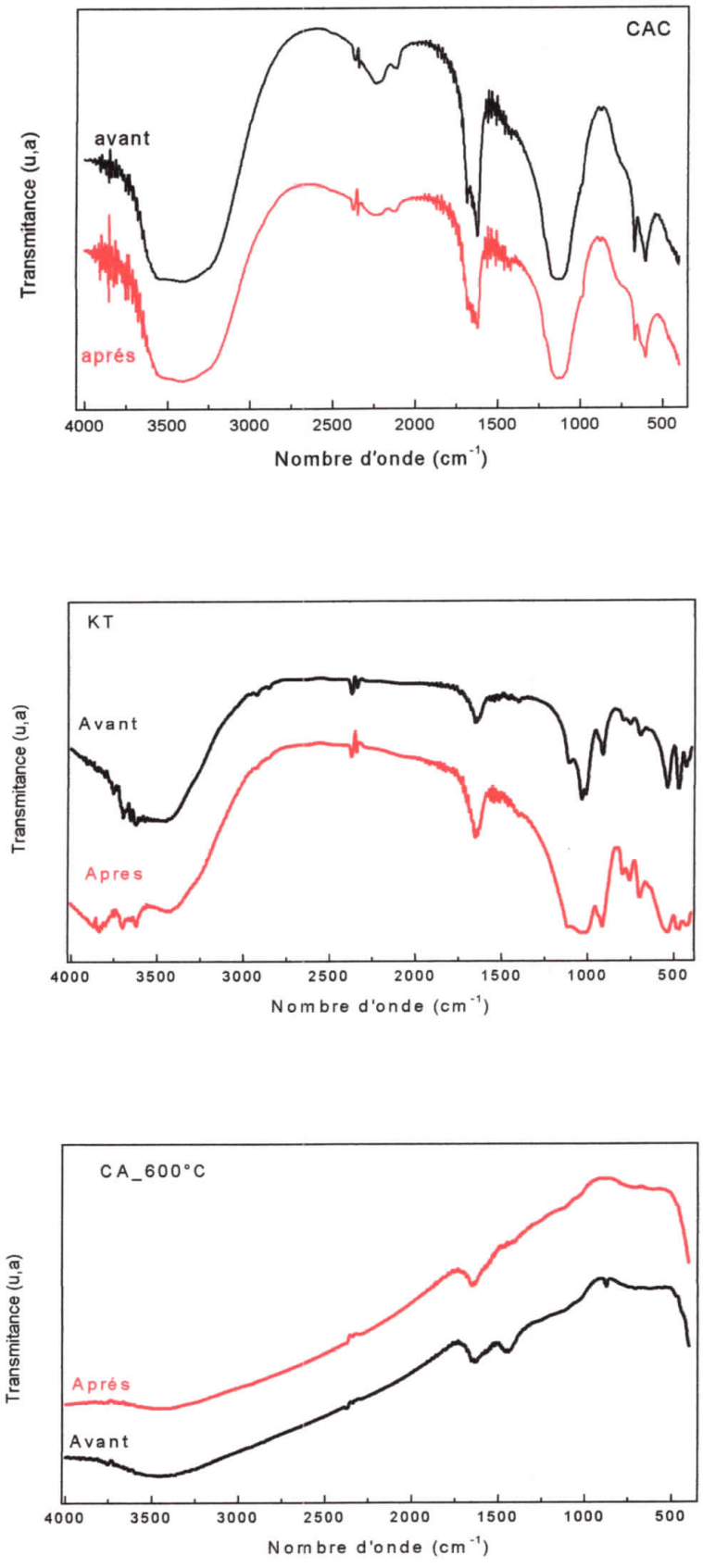
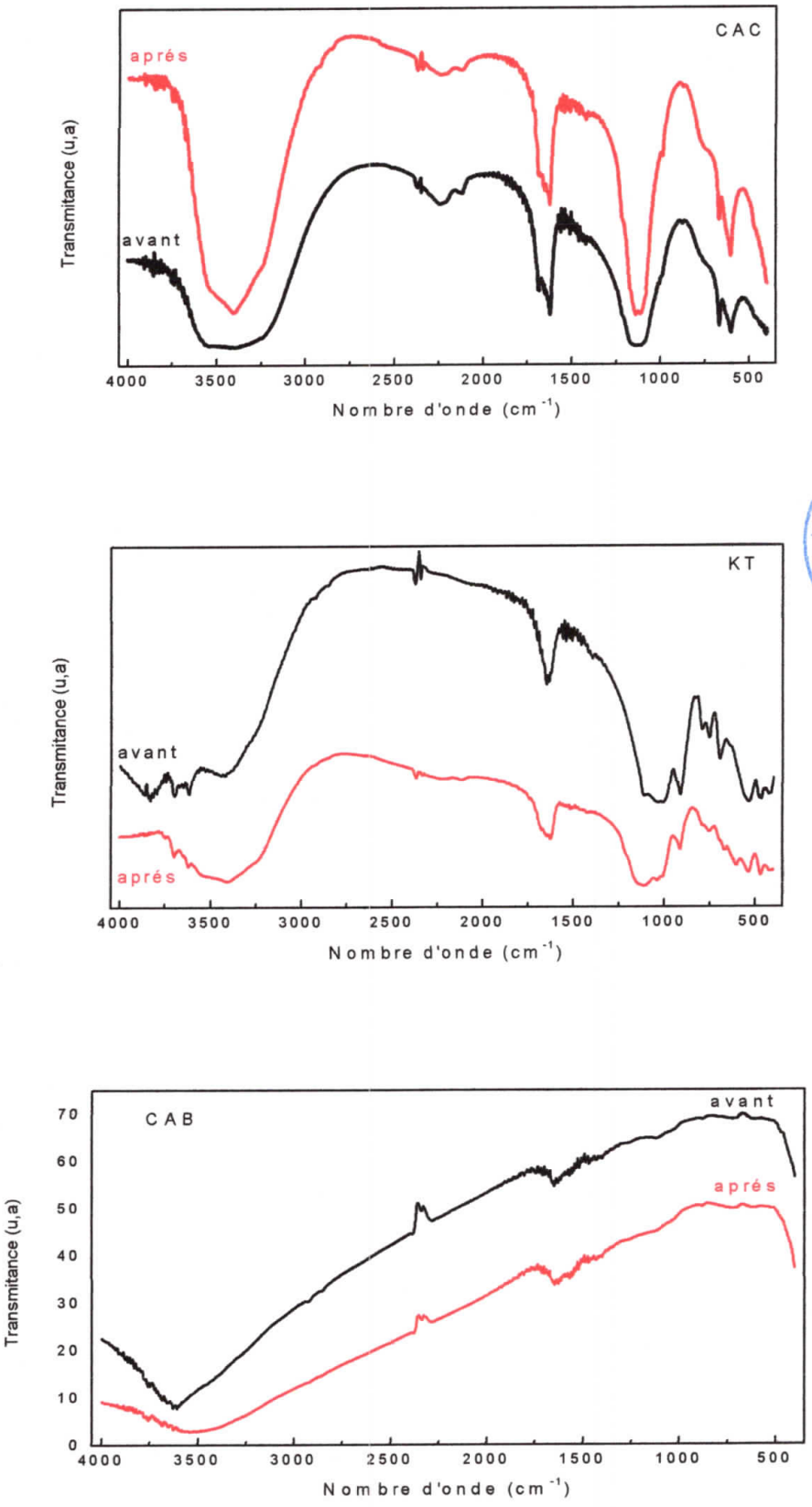


Figure III.1 : Spectres IR des trois adsorbants avant et après l'adsorption de l'acide acétique.



مكتبة الكلية
كلية العلوم و التكنولوجيا

Figure III.2 : Spectres IR d'adsorption de VM sur les trois adsorbants

Tableau III.1 : Résultats d'analyse des spectres IR d'adsorption de l'acide acétique.

Adsorbant	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Type de liaisons
CAC	3500-4000	Vibration et déformation des liaisons O-H d'eau
	1750-3000 et 2240-2400	Elongation des liaisons C-O
	1600-1650	Elongation des liaisons C=C
	1735-1750	C=O
	1100-1200	C-O-H
KT	720-750	Vibration de valence de la liaison Si-O-Al Al-OH et Si-O
	900-1040	Une vibration angulaire du groupement O-H de l'eau.
	1650	
	3600 -3630 et 3700- 3750	liaisons d'élongation O-H du groupement Hydroxyle.
CA-600	1450-1500 et 1600-1750	C=C

Tableau III.2 **:** Résultats d'analyse des spectres IR avant et après adsorption du colorant VM

Adsorbant	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Types de liaisons
CAC	3750-4000	Liaisons O-H de l'eau.
	2300-2400	C=O
	1600-1750 et 1100-1150	C-O
KT	3750-3800 et 3500-3650	liaisons d'élongation O-H du groupement Hydroxyle.
	1000-1100 et 850-900	C-O
CAB	3600	Vibration d'élongation d'O-H.
	1500-1600	C=C (groupement aromatiques)

III.1.2 Surface spécifique (BET)

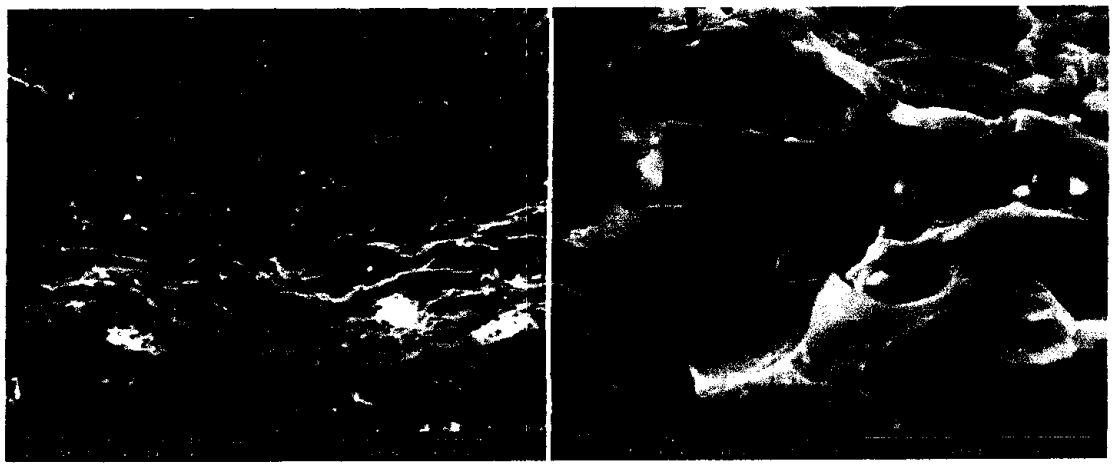
La surface spécifique est une des propriétés essentielles des adsorbants, mais pour les deux adsorbants synthétises (CAC_600 et CAB) on n'a pas pu effectuer ces mesures en Algérie. Par contre la surface spécifique du charbon actif commercial (CAC) est de 908 m^2/g **[16]** et celle de Kaolin est de 61,13 m^2/g**[17]**.On remarque que la surface spécifique du CAC est très grande par rapport à celle de Kaolin.

III.1.3 Morphologie MEB

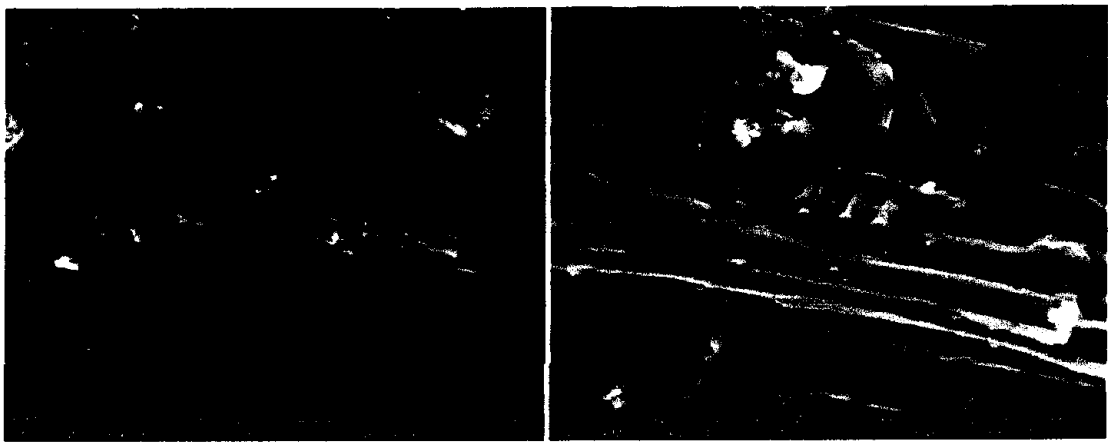
Les images de la microscopie électronique à balayage de la surface des charbons actif (CA_600 et CAB) montrent une surface relativement hétérogène, ainsi que la présence de cavités, qui résultent de la réaction de l'agent activant et de la température sur la surface du charbon actif (Figure III.3)

En revanche, l'image MEB obtenus pour KT montre seulement les cavités de la surface et les ouvertures externes des macropores.

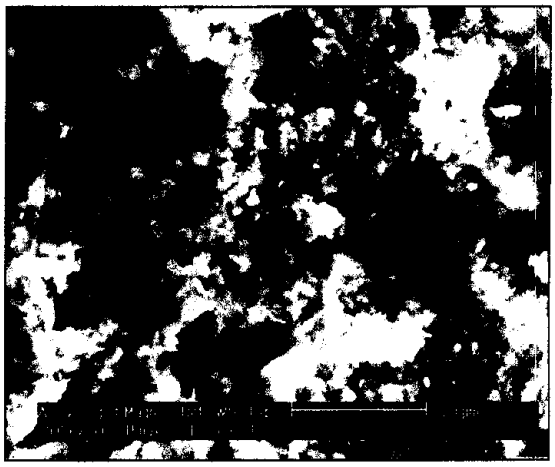
La Figure III.3, montre que la texture externe du charbon CAC est formée de cavités. Celles-ci résultent d'une part de l'évaporation des produits chimique formés lors de l'activation, d'autre part, à la combustion des parties réactives de la matrice carbonée sous l'effet oxydant de CO_2 par exemple.



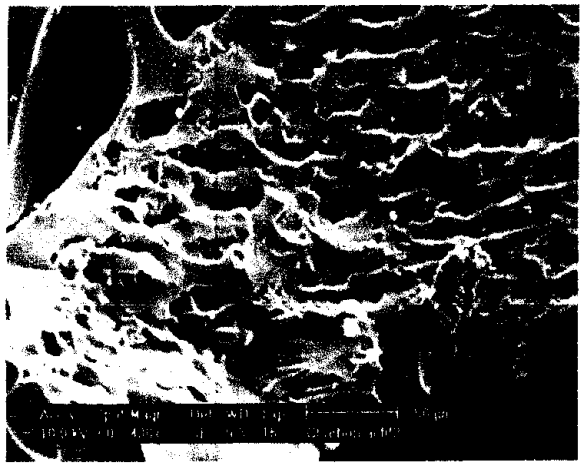
CA_600



CAB_600



KT



CAC

Figure III.3 : Images MEB des adsorbants étudiés.

III.1.4 Détermination de point de charge nulle (pH $_{CN}$)

Les valeurs des pH_{CN} obtenues Figure III.4 permettent de déterminer le caractère acide ou basique d'un adsorbant et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface. Cela peut avoir une grande importance dans les interactions molécules/matériau adsorbant en phase liquide.

Les charbons actif CA_600 et CAB présentent une surface de groupements fonctionnels à caractère basique, ceci est attribué au mode d'activation, alors que le charbon actif CAC présente une surface acide faible très proche du milieu neutre. Par ailleurs, on constate que le kaolin possède un caractère acide plus important que le charbon actif CAC.

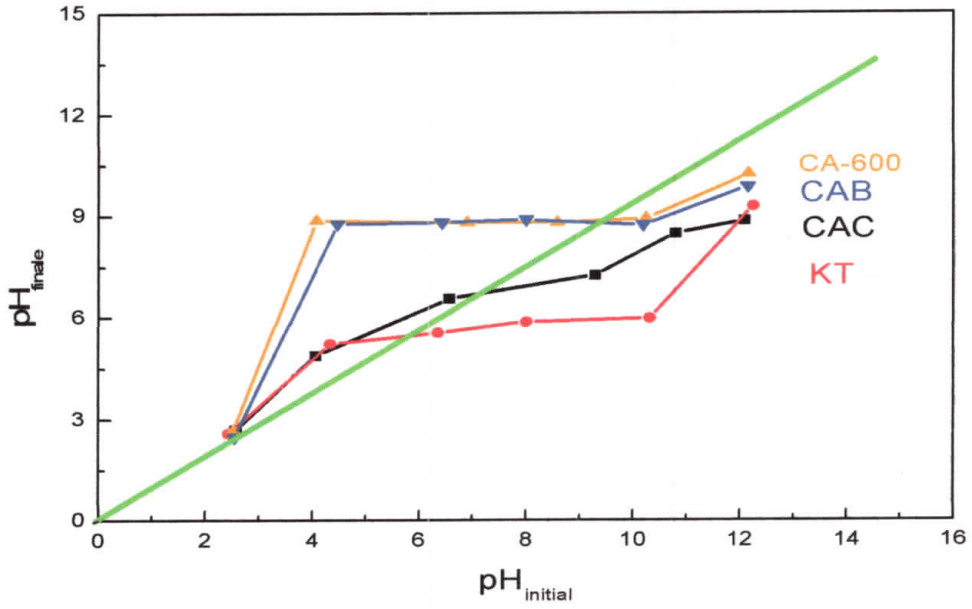


Figure III.4 : Point charge zéro des quatre adsorbants.

Tableau III.3 : Valeurs des pH_{CN} déterminé pour les quatre adsorbants.

Adsorbant	**CA-600**	**CAB**	**CAC**	**KT**
pH_{CN}	8.86	8.76	6.35	5.44

III.2 Etude de l'adsorption de l'acide acétique

III.2.1 Etude paramétrique

Cette partie consiste à déterminer l'influence des différents paramètres (température, vitesse d'agitation, concentration initiale de l'acide acétique, la force ionique et la masse d'adsorbant), sur la capacité de rétention des adsorbants.

III.2.1.1 Effet de la concentration initiale et le temps de contact

Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (l'acide acétique) depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre.

L'influence de la concentration initiale et le temps de contact sur l'élimination du l'acide acétique par les trois adsorbants est représentée sur la figureIII.5.

D'après les résultats obtenus, on remarque que la quantité adsorbé de l'acide acétique ne dépond pas du temps de contact mais elle croit avec l'augmentation de la concentration initiale.

En effet, après un temps d'équilibre de 20 min, la capacité de d'adsorption montre une augmentation de 45 à 135 mg/g pour CAC, de 6.5 à 22.5 mg/g pour le kaolin et de 180 à 225 mg/g pour CA_600 respectivement pour des concentrations de 300 à 1000 mg/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de l'acide acétique augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée.

Ces résultats indiquent également, que la vitesse de phénomène est très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre.

On constate que la grande vitesse d'adsorption peut être due au grand nombre de sites vacants disponibles sur la surface d'adsorbant, et quand elle devient lente ceci est due au fait que les sites d'adsorption non occupés précédemment deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaitre entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées.

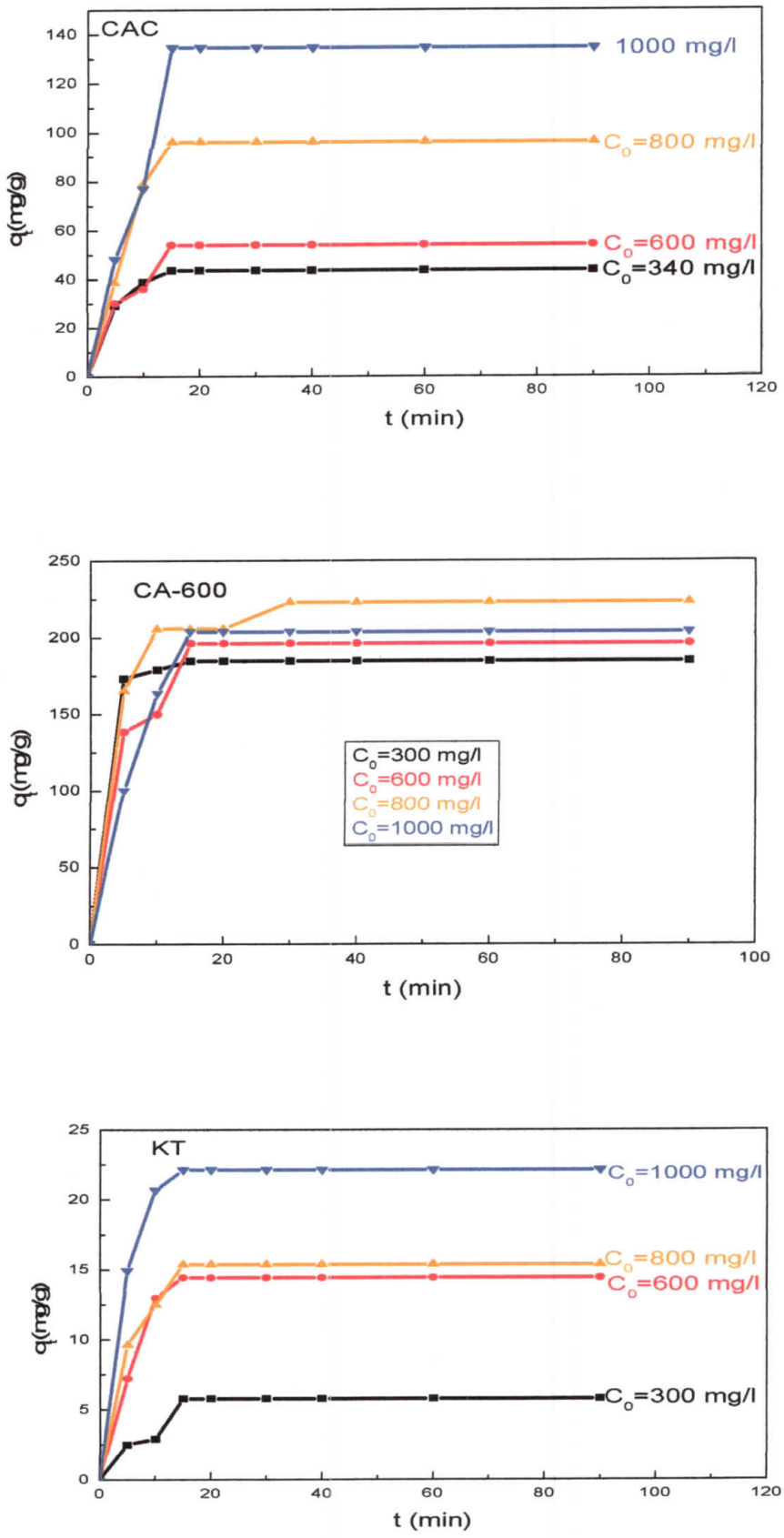


Figure III.5: Effet de la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption de l'acide acétique sur le trois adsorbants

III.2.1.2 Effet de masse d'adsorbant

Au cours de cette étape, on a fait varier la masse de l'adsorbant de 0.01g à 2g.Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure III.6.

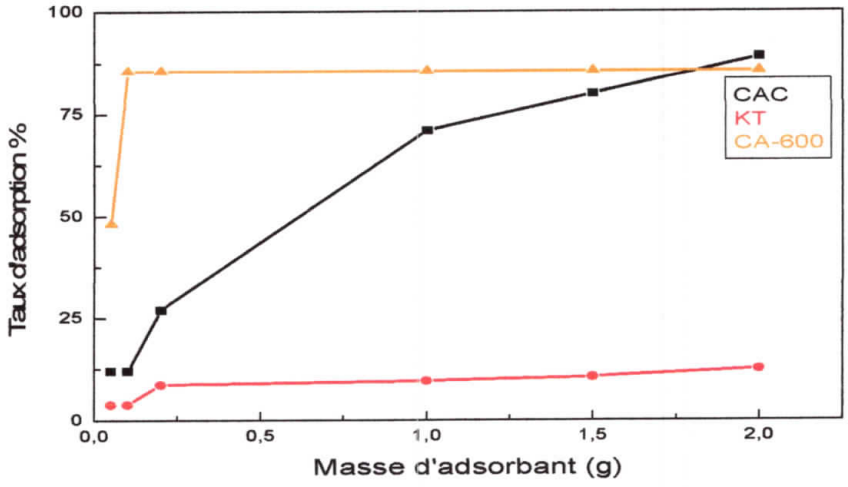


Figure III.6 : Effet de masse des adsorbants sur l'adsorption de l'acide acétique

La figure III.6 montre que la quantité de l'acide acétique adsorbée à l'équilibre a augmenté d'une façon significative dans le cas de l'adsorbant CA_600. En outre, on observe que maximum d'adsorption (~90%) est obtenu pour une masse de 0.02g pour CA_600 et 2g pour CAC. Par contre l'augmentation de la masse du kaolin a montre une légère amélioration dans la gamme examinée.

L'augmentation du taux d'adsorption de l'acide acétique en fonction de l'augmentation de la masse des adsorbants est principalement due à un accroissement conséquent du nombre de sites actifs d'adsorption à la surface des adsorbants.

III.2.1.3 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est une condition opératoire physique qui n'a pas de relation avec la nature chimique de l'adsorbant utilisé. Dans le cas d'un système solide-liquide, l'agitation a pour rôle d'homogénéiser la répartition des particules en suspension dans la phase liquide et d'augmenter la diffusion des particules. Ainsi, il s'avère utile de déterminer la vitesse optimale d'agitation.

Dans le but d'étudier l'influence de la vitesse d'agitation cinq valeurs différentes de cette dernière ont été considérés, variant de 200 à 1000rpm. Les résultats obtenus sont schématisés dans la figure III.7 suivante :

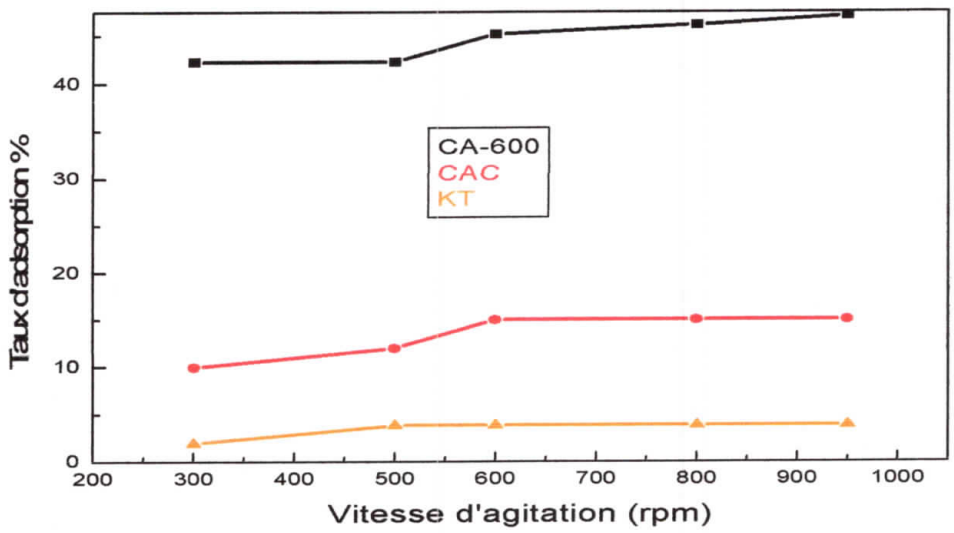


Figure III.7 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants

On constate que la capacité d'adsorption augmente légèrement avec la vitesse d'agitation pour les trois adsorbants. La valeur optimale d'agitation est de 600rpm avec un taux d'adsorption de 5%, 15% et 45% pour les trois adsorbants KT, CAC,et CA-600 respectivement.

III.2.1.4 Effet de la force ionique

Généralement, l'effet de la force ionique dépend de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et celle des agents chimiques utilisés.

Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants, nous avons ajouté à nos mélanges des masses variables de NaCl (0.01-0.2g).Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.8

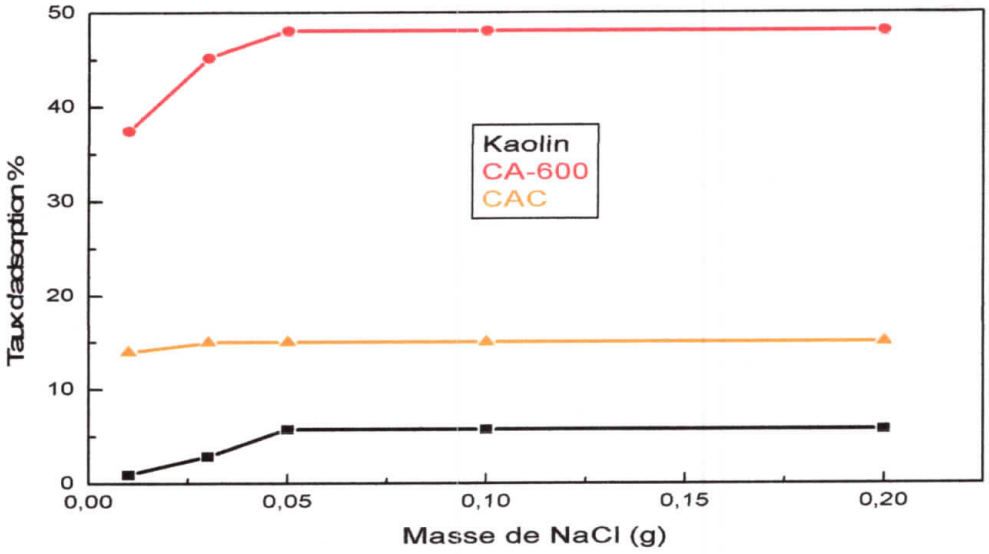


Figure III.8 : Effet de la force ionique sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants

D'après la figureIII.8, on remarque que pour la masse optimale (0.05g) de NaCl une faible amélioration de taux d'adsorption de l'acide acétique a été observée :6 % pour KT, 2 % pour CAC et 3 % pour CA-600.

III.2.1.5 Effet de la température

Nous avons étudions l'influence de la température sur le taux d'adsorption pour les quatre températures (23, 30 et 40).Les résultats obtenus pour les trois adsorbants sont regroupés sur la figure III.9

Une nette amélioration de la capacité d'adsorption a été observée sur l'adsorbant CA_600 entre la température 20°C et 30°C. Ce phénomène peut également être dû à une augmentation relative des coefficients de diffusion des ions d'acide acétique en solution, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part, et le fait parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part. Pour les deux autres absorbants (CAC et KT) l'effet de la température est faible.

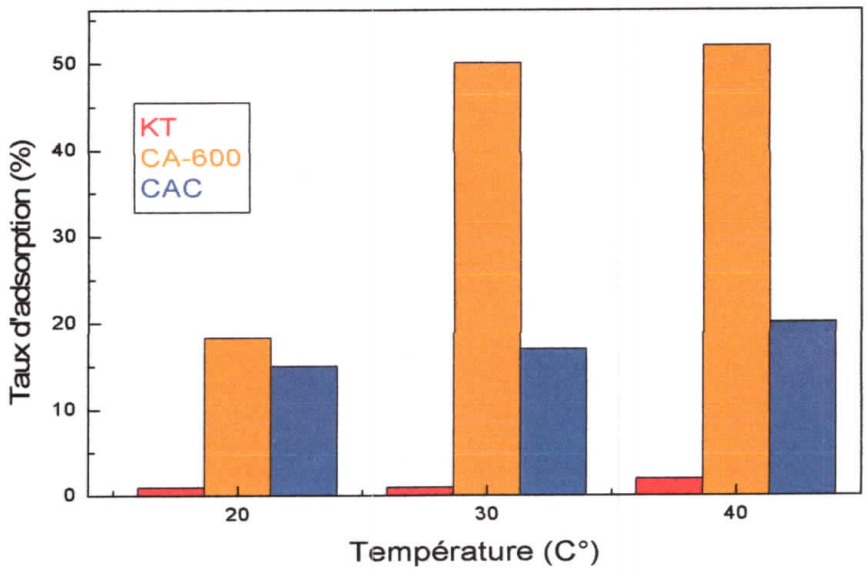


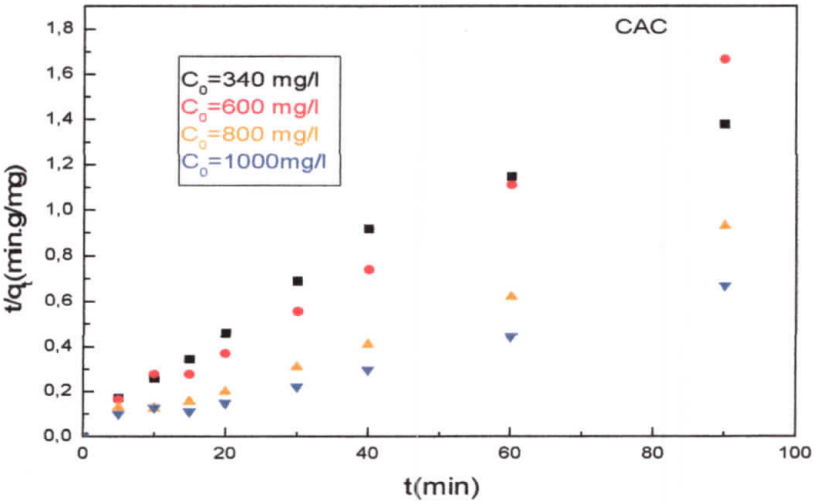
Figure III.9: Effet de la température sur l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants

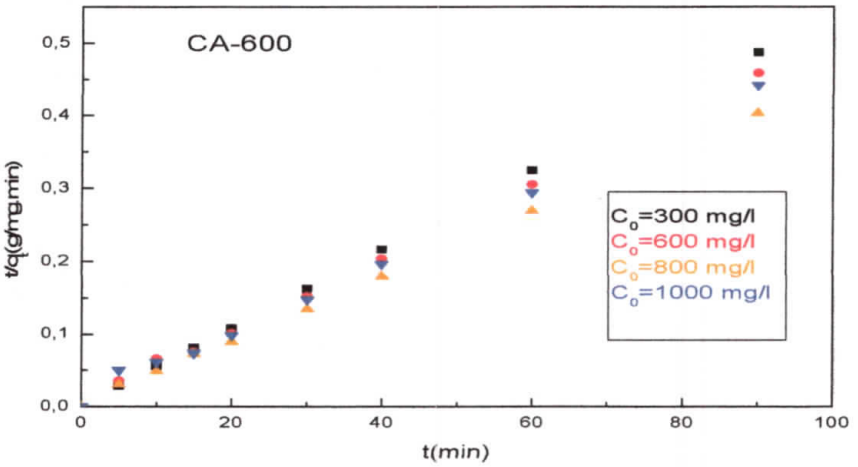
III.2.2 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Dans cette partie, nous avons présenté les résultats de trois modèles cinétiques (cinétique de pseudo premier ordre, pseudo deuxième ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire) pour décrire la cinétique d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.

La non linéarité de ln $(q_e - q_t) = f(t)$ indique l'invalidité de l'équation Lagergren pour la cinétique d'adsorption de l'acide acétique par les trois adsorbants, donc le processus ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre. Une meilleure linéarité a été obtenue pour le modèle de pseudo second ordre, comme le montre la figure III.10

De plus, d'après le tableau III.4, les valeurs calculées de la quantité adsorbée à l'équilibre $q_{e,cal}$ du modèle de pseudo-second ordre sont en accord avec les données expérimentales $q_{e,exp}$ quelle que soit la concentration initiale de AA, et les valeurs des coefficients de corrélation se rapproche de l'unité (R^2= 0.9)





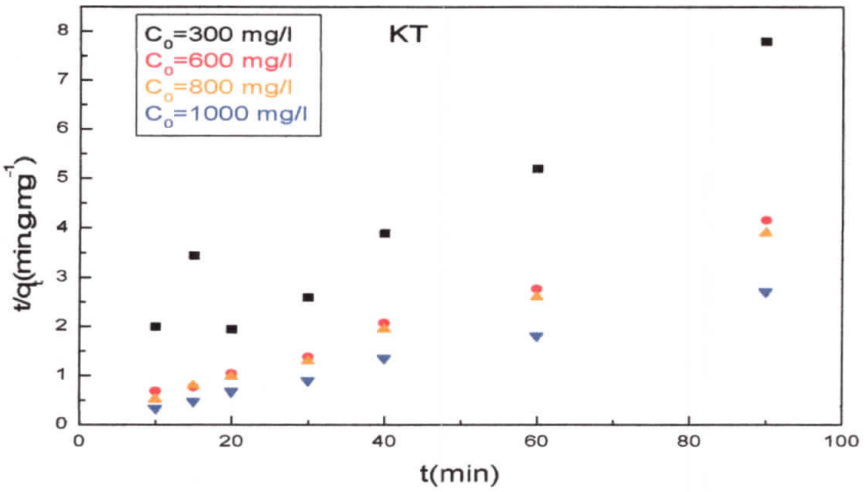
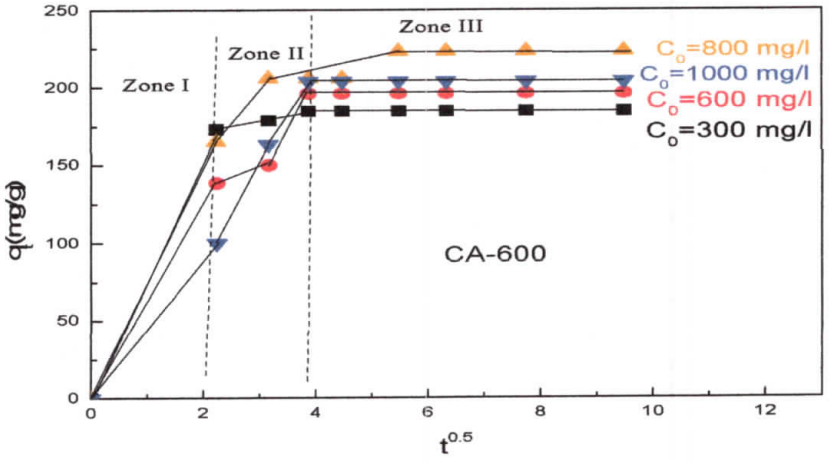
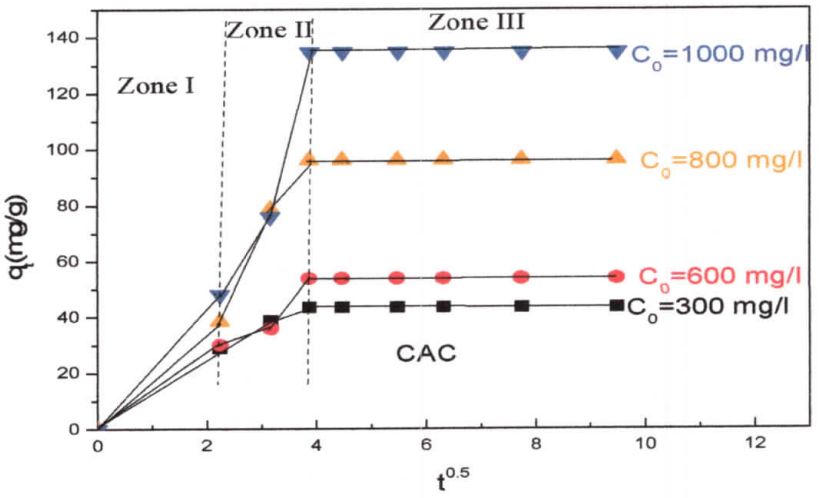


Figure III.10 : Cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième Ordre pour les trois adsorbants





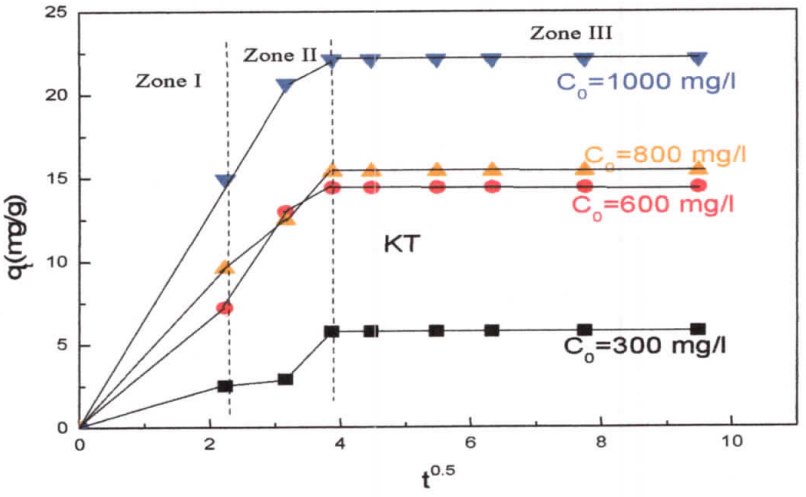


Figure III.11 : Modèle de diffusion intra-particulaire pour les trois adsorbants.

Tableau III.4: paramètres caractérisant de l'adsorption d'acide acétique sur les trois adsorbants

	C_0 (mg/l)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo premier ordre				Pseudo deuxième ordre				Diffusion intra-particulaire		
			k_1 (min^{-1})	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	Δq_e	k_2 (g/mg.min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	Δq_e	k_i ($mg/m^3.s^{0.5}$)	I	R^2
CAC	340	43.53	0.2202	43.25	0.9998	0.28	0.0019	63.93	0.95119	20.4	11,51988	1,15017	0.9890
	600	54	0.1098	49.45	0.9299	4.55	0.0095	55.58	0.99598	1.58	13,15372	-0,48375	0.97347
	800	96.15	0.165	102	0.9355	5.85	0.0481	100.2	0.99283	4.05	25,02746	-4,63863	0.96020
	1000	134.61	0.0848	133.75	0.9994	0.86	0.0020	142.24	0.98712	7.63	31,67411	-8,74725	0.9007
CA-600	300	184.7	0.3461	130.64	0.8852	54.06	0.0416	185.19	0.99998	0.485	49,83827	18,65826	0.87819
	600	196.16	0.1446	165.89	0.8625	30.27	0.0046	199.6	0.99864	3.44	49,39753	6,66231	0.96878
	800	223.1	0.2557	217.56	0.9989	5.54	0.00575	225.73	0.99958	2.633	56,43695	13,43861	0.94018
	1000	203.8	0.162	213.15	0.9908	9.35	0.00285	209.2	0.99664	5.4	52,49872	-4.86824	0.99546
KT	300	5.775	0.0695	7.150	0.8835	1.375	0.0040	14.382	0.90436	8.607	1,3192	-0,26349	0.88173
	600	14.42	0.2304	16.78	0.9501	2.36	0.0116	22.609	0.99528	8.189	3,85427	-0,27602	0.98045
	800	15.38	0.1676	14.65	0.9902	0.73	0.0127	23.906	0.9962	8.526	3,95914	0,19843	0.99680
	1000	22.125	0.2725	23.95	0.9897	1.825	0.0140	33.818	0.99606	11.693	5,95232	0,63675	0.98279

III.2.3 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamique (ΔG^0, ΔH^0et ΔS^0) ont été déterminés pour qualifier la nature des phénomènes d'adsorption de l'acide acétique sur les trois types d'adsorbants, et sont exprimés par les équations suivantes :

$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ Ln(K_d)$;

$\Delta G = \Delta H - T\ \Delta S$;

$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$;

À l'équilibre : $\mathbf{\Delta G = 0 \rightarrow \Delta G^0 = -\ RT\ Ln(K_d)(1)}$

Alors : $\Delta H^0 - T\Delta S^0 = -\ RT\ Ln(K_d)$, ce qui nous donne :

$$Ln(1000 * K_d) = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T} (2)$$

R : constante des gaz parfaits 8.31447 J/mol.K

T : température en Kelvin

K_d : rapport entre la quantité de soluté dans le solide et la solution (en $g^{-1}.cm^{-3}$), sachant que :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} (3)$$

Les valeurs de ces paramètres thermodynamique ont été obtenus à partir du tracé linéaire : $Ln(1000*K_d) = f(1/T)$ (figure III.12)et sont regroupés sur le tableau III.5

***Tableau III.5*:** paramètres thermodynamique relatives à l'adsorption du l'acide acétique sur les trois adsorbants.

	T (K)	K_d (l/g)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/mol)	R^2
CAC	293	0.0882	-10.91	14.13	83.40	0.995
	303	0.1024	-11.66			
	313	0.0625	-12.54			
KT	293	0.0024	-2.15	29.22	105.74	0.750
	303	0.0024	-2.23			
	313	0.0049	-4.13			
CA-600	293	0.11	-11.48	65.47	263.76	0.788
	303	0.5	-15.64			
	313	0.54	-16.36			

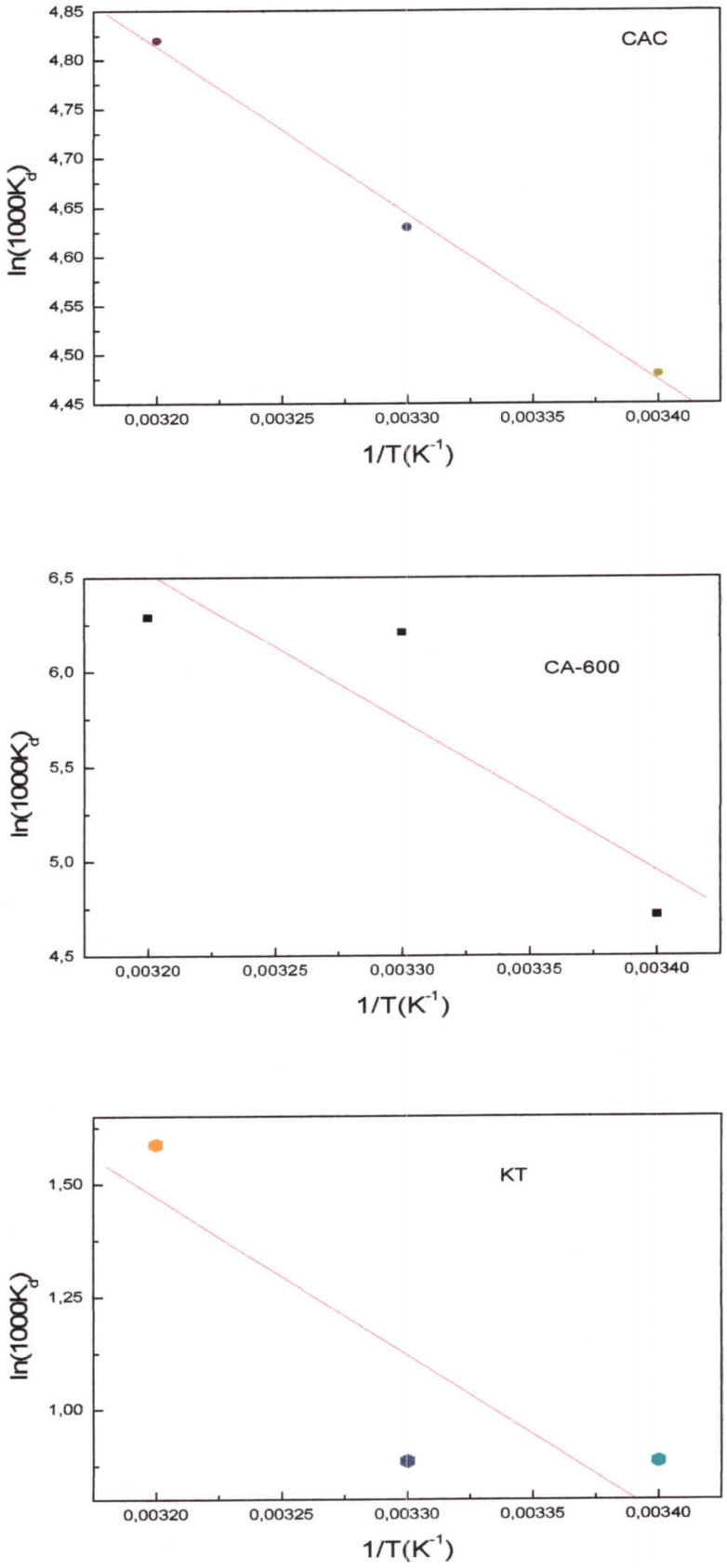


Figure III.12 : Tracé ln (1000*k_d) en fonction de 1/T

D'après ces résultats, on observe que l'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du AA sur les trois adsorbants est spontanée quelque soit la température,

- le processus d'adsorption du AA sur les trois adsorbants est physisorbé pour les deux adsorbants KT et CAC puisque les valeurs de $\Delta H°$ sont inférieures à 40 KJ/mol, mais pour le CA-600 la valeur de $\Delta H°$ est supérieur à 40 KJ/mol s'implique une chimie-sorption.
- L'enthalpie est positive pour CAC, KT et CA-600, ce qui implique que le processus de l'adsorption est endothermique ainsi qu'une température plus élevée facilite l'adsorption.
- $\Delta S°$ est positive, cela veut dire que les molécules du AA restent moins ordonnées sur l'interface solide/ solution à la cour de processus d'adsorption **[14, 22]**.

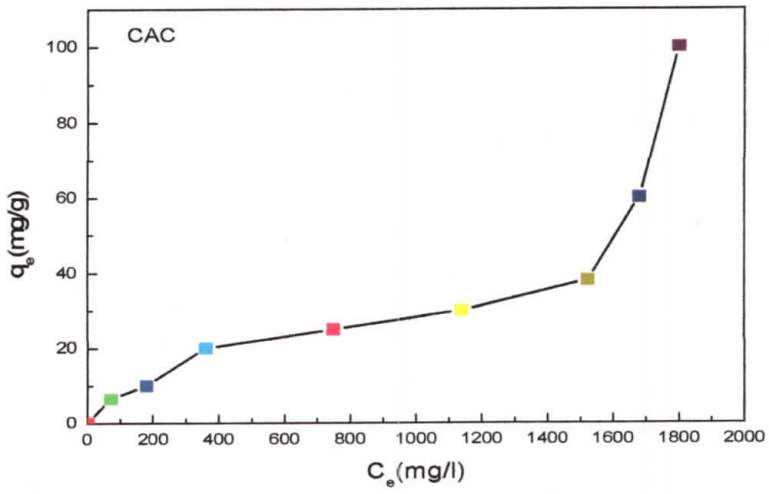
III.2.4 Etude des isothermes d'adsorption

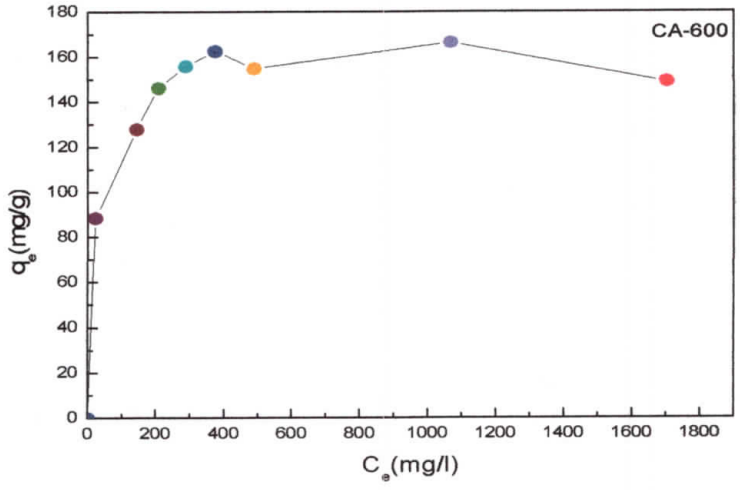
L'étude des isothermes d'adsorption, nous permet de mieux comprendre la façon dont les molécules d'AA adsorbées interagissent avec les adsorbants, lorsque le processus d'adsorption se rapproche à un état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption assurent de nombreuses données physico-chimiques fondamentales pour estimer l'applicabilité du processus d'adsorption, exprimer les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisé pour trouver la capacité maximale d'adsorption d'une masse.

III.2.4.1 Isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants

Les résultats des isothermes d'adsorption de l'acide sur les trois adsorbants (CAC, KT et CA-600) sont présentés sur la figure III.13

Selon la classification des isothermes d'adsorption de Giles et al, les isothermes sur les deux adsorbants (CAC et KT) sont de type L montrant une grande affinité entre le polluant examiné et le charbon CAC par rapport au kaolin KT. Pour CA-600 l'isotherme d'adsorption de AA est de type H ce qui montre une très grande affinité entre l'AA et CA-600.





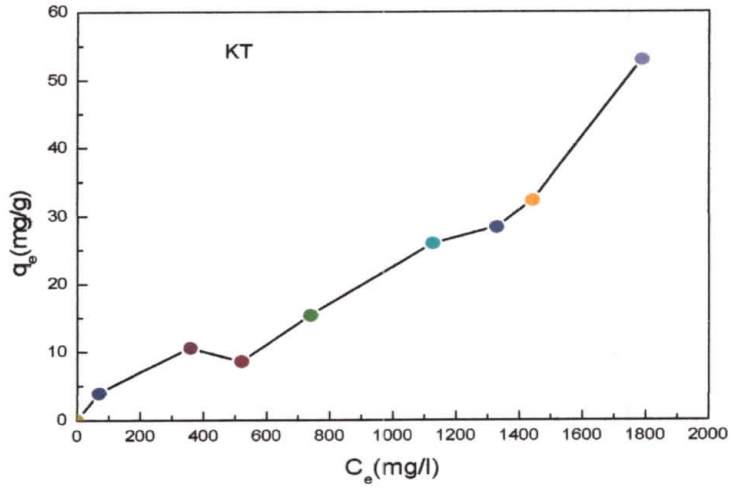


Figure III.13 : Isothermes d'adsorption de l'acide acétique par les trois adsorbants

III.2.4.2 Validation des modèles d'équilibres

La modélisation des isothermes d'adsorption nous permet d'obtenir un certain nombre d'information sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de la surface et l'affinité de l'adsorbant.

La figure III.14 présente la linéarisation de modèle de Freundlich pour l'adsorption de l'AA sur les trois adsorbants

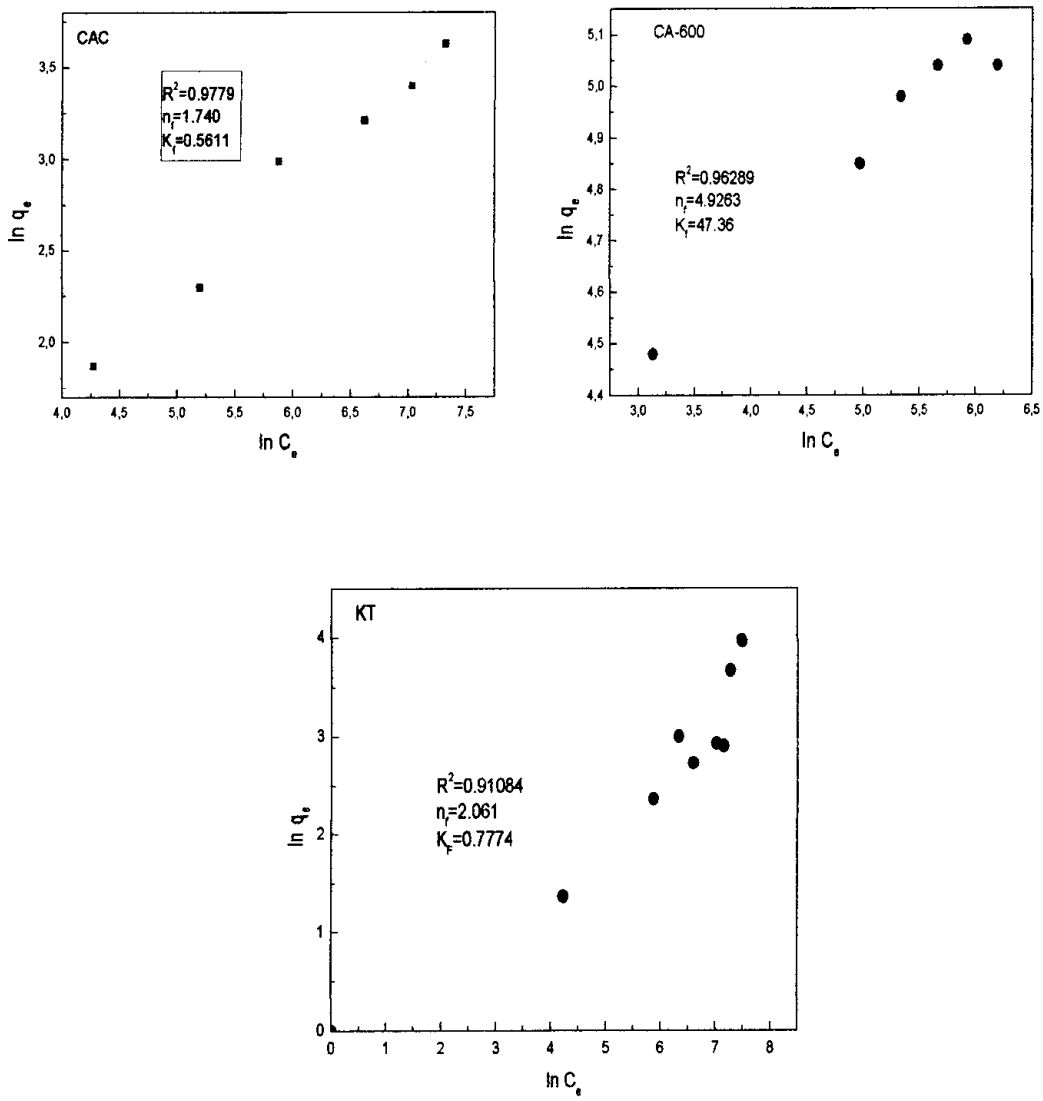


Figure III.14 : Linéarisation de modèle de Freundlich

Les constantes d'adsorption et les facteurs de corrélation des isothermes de Langmuir et de Freundlich évalués à partir des tracés sont énumérés dans le tableau III.6

Tableau III.6: Paramètres de Langmuir et de Freundlich correspondant à l'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants.

Adsorbants	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	$q_{m,cal}$ (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	K_F (mg/l)	n_F (l/mg)	R^2	B	K (l/mg)	R^2
CAC	54.46	0.0017	0.9163	0.5611	1.740	0.9779	19.65	0.01	0.57
KT	28.15	0.0022	0.8828	0.7774	2.061	0.9108	16.40	21.5	0.73
CA-600	152.44	0.0635	0.8296	47.36	4.926	0.9689	12.09	0.01	0.64

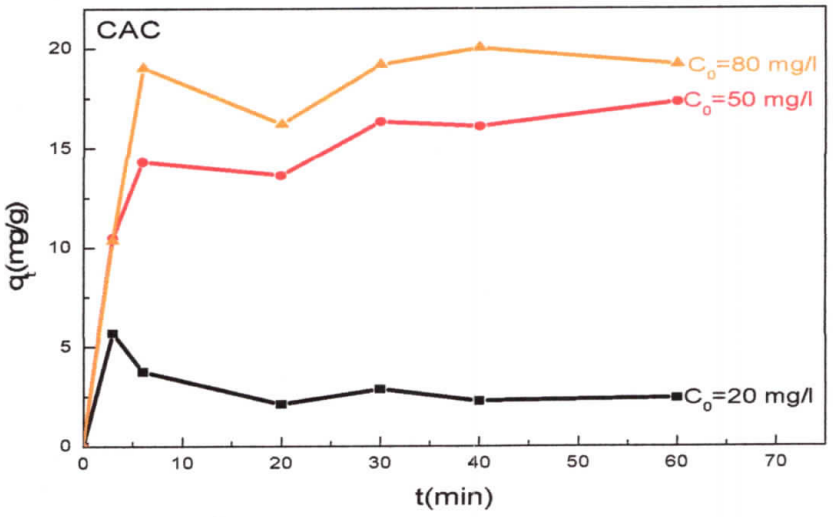
On se basant sur les coefficients de corrélation, présentés dans le tableau III.6, on peut dire que le modèle de Freundlich (figure III.9), décrit mieux l'isotherme d'adsorption du AA sur les trois adsorbants, avec un coefficient de corrélation $R^2 > 0.9$ et une constante de Freundlich $1/n_F$ compris entre 0 et 1, les valeurs varient d'un adsorbant à l'autre, elles dépendent du couple adsorbat/adsorbant. L'efficacité d'un adsorbant est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n_F$ est petit. On a donc le classement suivant : CA_600 > Kaolin > CAC

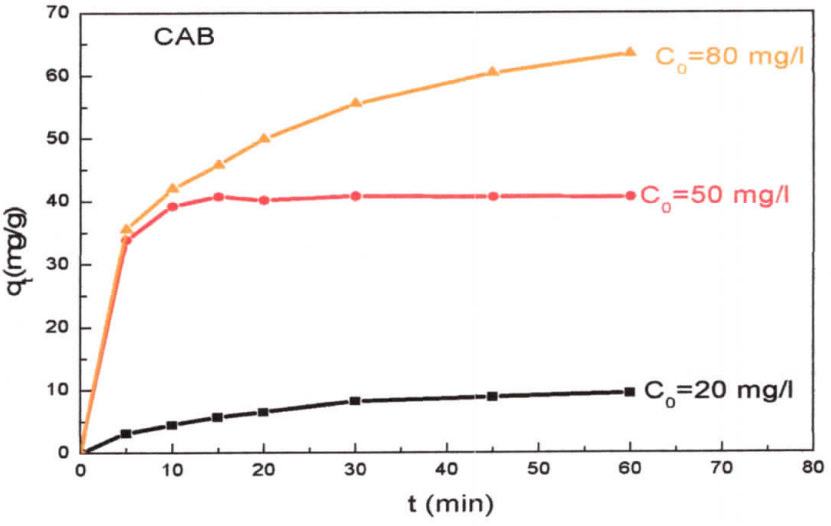
III.3 Etude de l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les trois adsorbants

III.3.2 Etude paramétrique

III.3.2.1 Effet de la concentration initial et le temps de contact

Les résultats de l'adsorption du VM sur les trois adsorbants (CAC, KT et CAB) à différents temps de contact et différentes concentrations initiales en colorant sont présentés sur la figure III.16. Ils illustrent que l'élimination du colorant par adsorption sur les trois adsorbants augmente avec l'augmentation du temps de contact. Cette adsorption est rapide et se réalise dans les 5 à 30 premières minutes, au-delà de ce temps, l'adsorption du colorant est constante à sa valeur maximale.





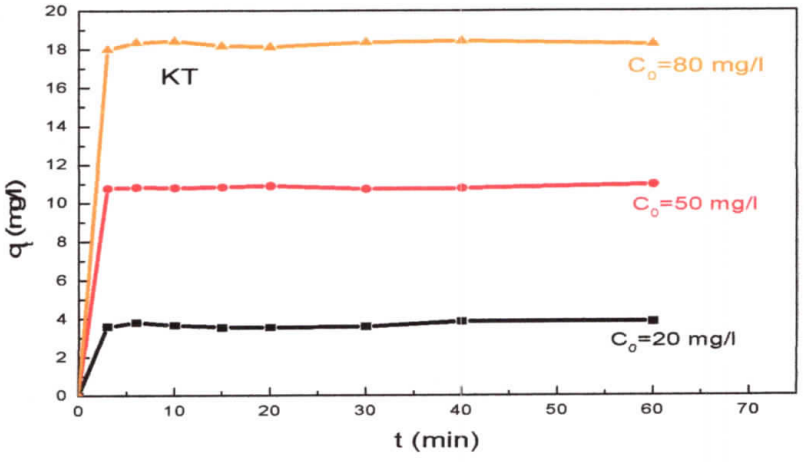


Figure III.15 : effet la concentration initiale et du temps de contact sur l'adsorption du VM

On peut en déduire que le temps d'équilibre adéquat se trouve autour de 5min pour le KT est indépendant de la concentration initiale du colorant, pour les deux autres adsorbants (CAC et CAB) le temps d'équilibre dépend fortement de la concentration initial du colorant. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules du colorant vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ce colorant. L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration.

III.3.2.2 Effet de la masse de l'adsorbant

Au cours de cette étape, on a fait varier la masse (de 0.01g à 2g pour KT et CAC), les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.16

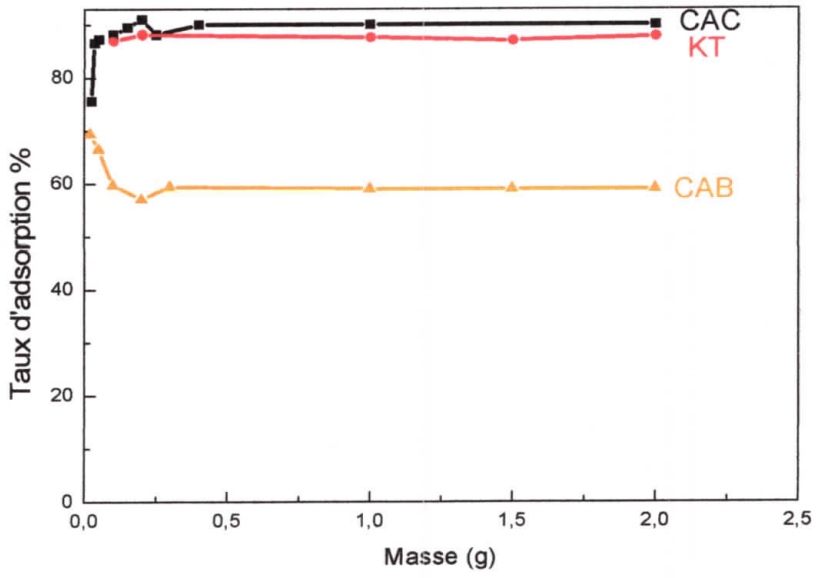


Figure III.16 : Effet de masse d'adsorbant sur l'adsorption du VM

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. La figure III.16, montre une augmentation de l'adsorption du VM en fonction de la masse d'adsorbants (CAC, KT) ajoutée dans la solution, mais elle reste constante pour l'adsorbant CAB. Pour ces deux adsorbants (CAC et KT), la masse optimale est de 0,05g soit une concentration de l'adsorbant en solution de 2g/l. L'augmentation du taux d'adsorption du colorant avec l'augmentation de la masse d'adsorbants est due à la disponibilité d'une grande surface active en sites.

III.3.2.3Effet de la température

Nous avons étudions l'influence de la température sur le taux d'adsorption pour les quatre températures : 20, 30, et 40^{0}C. La figure III.17 montre qu'une augmentation de la température de 20°C à 40°C s'accompagne par une augmentation du pourcentage d'élimination du colorant VM qui passe de 42.05% à 53.82% sur l'adsorbant CAB, mais pour CAC et KT l'amélioration a été très faible. On peut dire qu'avec l'augmentation de la température, résulte l'élévation de la mobilité du colorant en solution et la diminution des forces d'attraction où de diffusion du colorant sur la surface active de l'adsorbant CAB.**[17]**

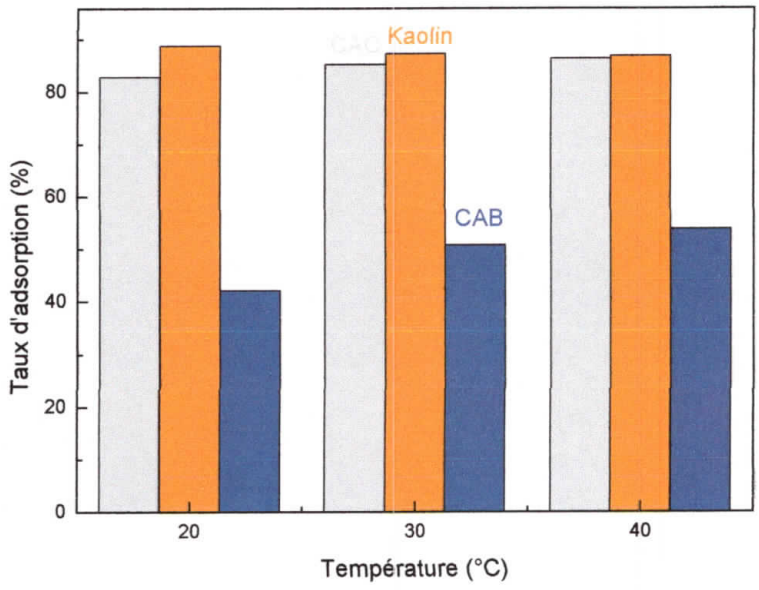


Figure III.17 : Effet de la température sur l'adsorption du VM

III.3.2.4 influence du pH sur l'adsorption du colorant VM

Le pH est un facteur important dans les études de l'adsorption du fait qu'il peut influencer le mécanisme d'adsorption. Nous avons présenté sur la figure III.18 les variations de la quantité de colorant adsorbée en fonction de pH du milieu.

L'influence du pH sur l'adsorption de colorants sur de variétés de matériaux a été considérée par différents auteurs. Il a été établi que l'adsorption des molécules cationique est favorisée à pH >pH_{CN}**[19]**. Dans le cas de matériaux cellulosique, il est rapporté que le colorant cationique (VM) montre un maximum d'adsorption à pH 3-4 **[18]**.La figure III.19, montre effectivement qu'à pH acide inférieur à 5, l'adsorption du VM sur les adsorbants (CAC et KT) est à son maximum alors que sur CAB le colorant est adsorbé au maximum à pH plus

acide à 2.5 et par la suite diminue jusqu'à la limite de l'étude à pH 10. Ce comportement à l'adsorption du colorant, peut s'expliquer par le fait que lors de l'ajustement de pH (acide ou base) de la solution contenant le colorant ; les trois adsorbants subissent en conséquence une altération possible du caractère ionique de leurs surfaces et l'état d'agrégation du colorant.**[27].** Le faible pH conduit à l'augmentation de la concentration des ions H^+ en solution, la charge de surface des adsorbants devient positive en présence d'excédent d'ions H^+ en solution qui rentrent en compétition avec le VM qui est un colorant cationique. L'adsorption du VM est ainsi affectée **[20].**

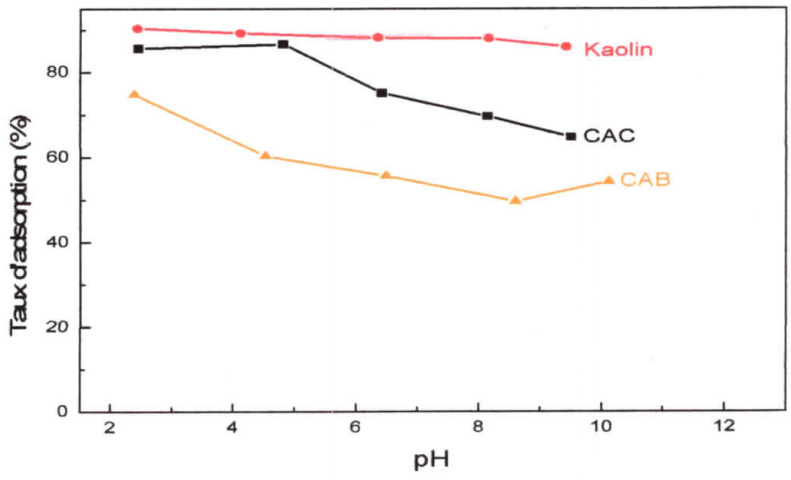


Figure III.18 : Effet du pH sur l'adsorption du VM pour les trois adsorbants

III.3.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption, nous avons utilisé les modèles cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre.

Les valeurs obtenues des paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption du colorant VM sur les trois adsorbants sont données sur le tableau III.7

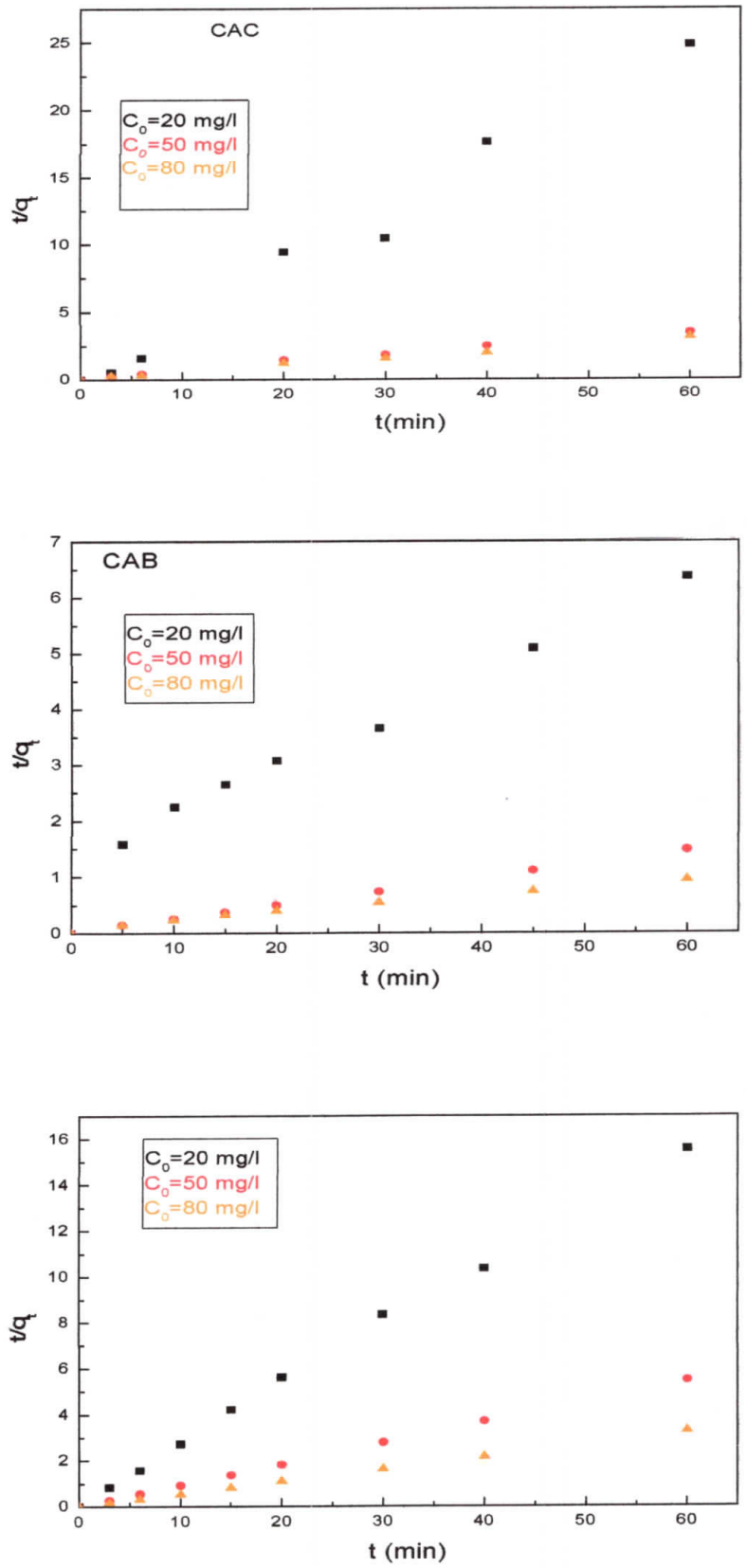


Figure III.19 : cinétique d'adsorption du pseudo-deuxième ordre.

Tableau III.7: paramètres caractérisent la cinétique d'adsorption du VM sur les trois adsorbants.

	C_0 (mg/l)	$q_{e\,;\,exp}$ (mg/g)	Pseudo Premier ordre				Pseudo deuxième ordre			
			k_1 (min^{-1})	$q_{e\,;cal}$ (mg/g)	R^2	Δq_e	k_2 (min^{-1})	$q_{e\,;cal}$ (mg/g)	R^2	Δq_e
CAC	20	2.42	0.11562	3.083	0.9269	0.663	0.430	2.360	0.9867	0.06
	50	17.31	0.05764	9.178	0.4233	8.132	0.029	17.351	0.9928	0.04
	80	19.17	0.06202	7.434	0.1521	11.736	0.036	19.778	0.9939	0.61
CAB	20	9.42	0.05954	9.009	0.9851	0.411	0.0097	10.625	0.9545	1.20
	50	40.61	0.3859	46.159	0.9885	5.549	0.0695	40.95	0.9997	0.34
	80	63.37	0.0819	52.767	0.8828	10.603	0.0034	66.138	0.9882	2.77
KT	20	3.857	0.7343	3.278	0.9841	0.579	0.407	3.854	0.9982	0.003
	50	10.95	0.75217	5.907	0.8168	5.043	0.089	10.895	0.9998	0.055
	80	18.25	0.8676	10.53	0.8821	7.72	0.215	18.305	0.9999	0.055

III.4 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamique ($\Delta G^0 \Delta H^0$et ΔS^0) ont été déterminés pour qualifier la nature des phénomènes d'adsorption de VM sur les trois types d'adsorbants :

Les valeurs de ces paramètres thermodynamique ont été obtenus à partir du tracé linéaire : $Ln(1000*K_d)=f(1/T)$ (figure III.20) et sont regroupés sur le tableau III.8

Tableau III.8 : Paramètres thermodynamiques relatives à l'adsorption du colorant VM sur les trois adsorbants.

	T(K)	K_d (g/l)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (KJ/mol)	R^2
CAC	293	2.41	-18.95	6.81	88.21	0.878
	303	2.87	-20.05			
	313	3.15	-20.94			
KT	293	1.98	-18.46	7.48	37.41	0.87
	303	1.70	-18.71			
	313	1.65	-19.25			
CAB	293	0.362	-15.32	- 19.53	115.72	0.926
	303	0.514	-15.71			
	313	0.582	-16.55			

L'énergie libre est négative dans tous les cas. Ceci indique que l'adsorption du VM sur les trois adsorbants est spontanée quelque soit la température ($\Delta G^0<0$), et endothermiques ($\Delta H^0>0$) pour le CAC et le KT, mais elle est exothermique au cas de CAB.

L'adsorption du VM sur les trois adsorbants est une adsorption physique ($\Delta H^0<40$).

III.3.. Etude des isothermes d'adsorption

III.3.. Isotherme d'adsorption du colorant VM sur les trois adsorbants

L'isotherme d'adsorption obtenue pour chaque adsorbant est représentée dans la figure III.21. En se référant à la classification de «Giles et al», l'isotherme de l'adsorption du colorant VM sur les trois adsorbants est de type S-2. Ce type d'isotherme (S) décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat.

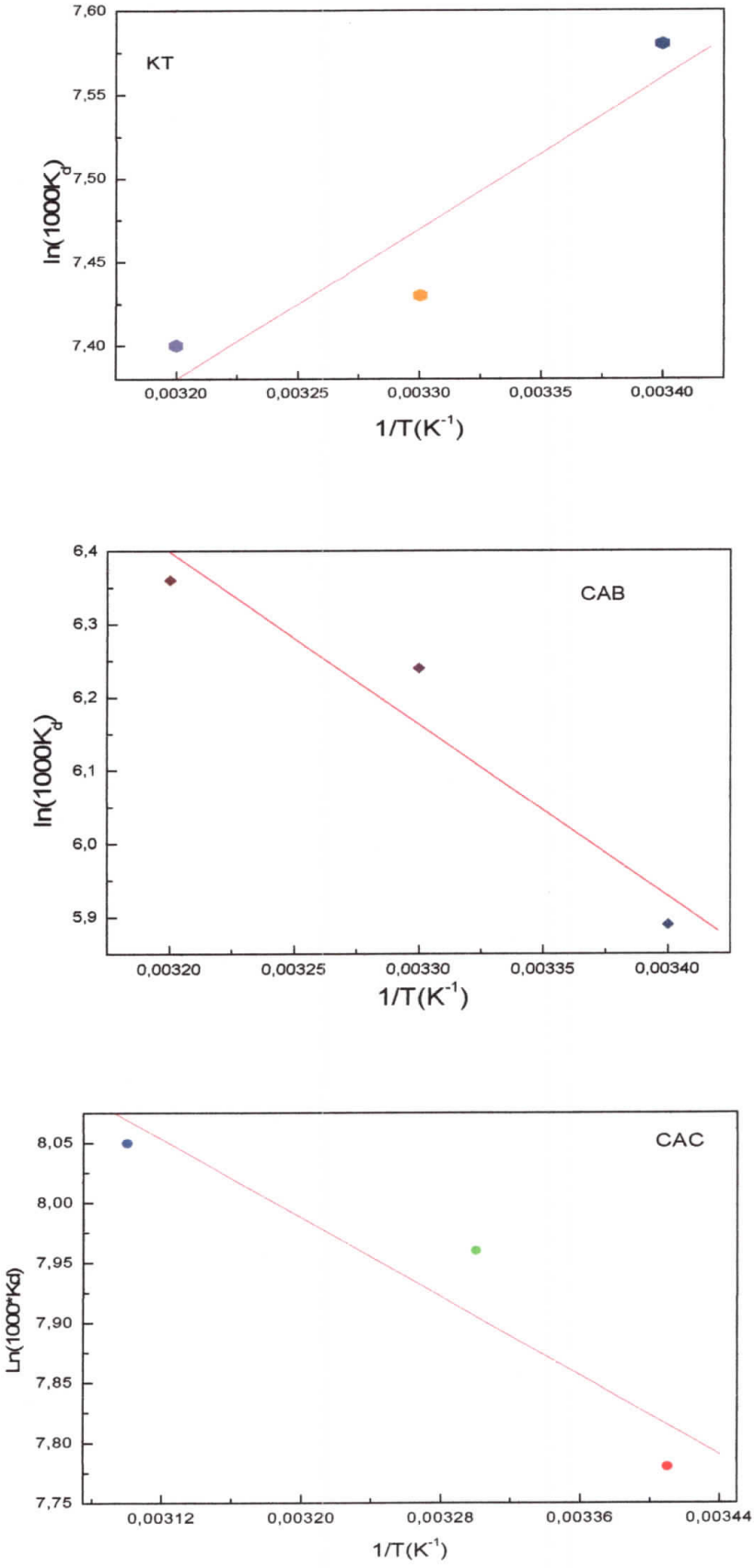
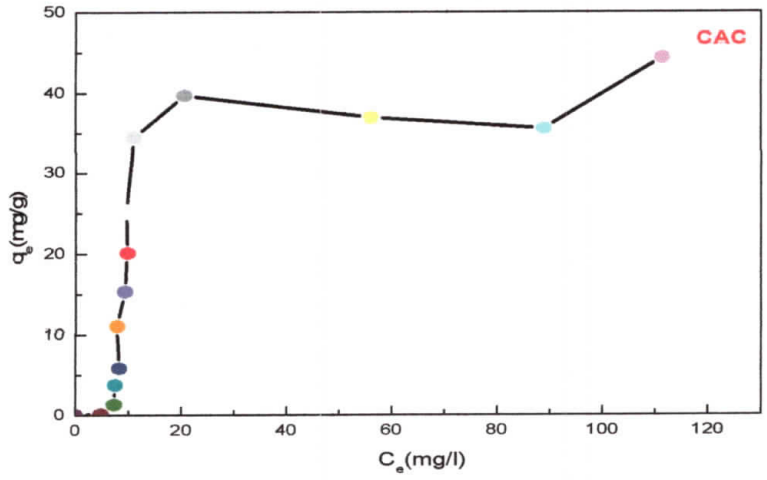
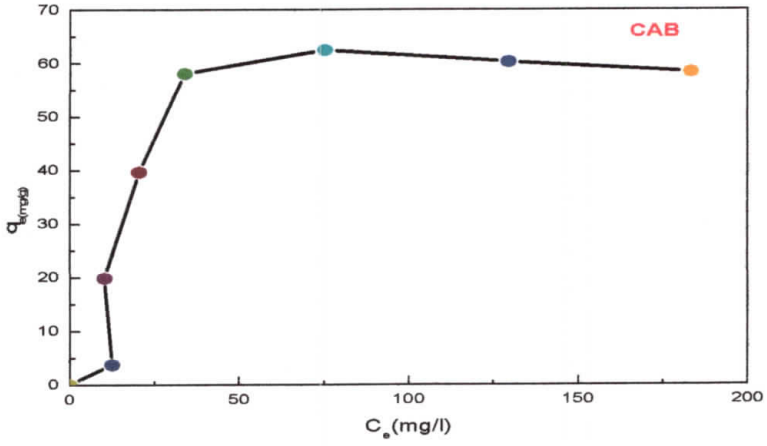


Figure III.20 : Tracé ln(1000*K_d) en fonction de 1/T(K^{-1}).





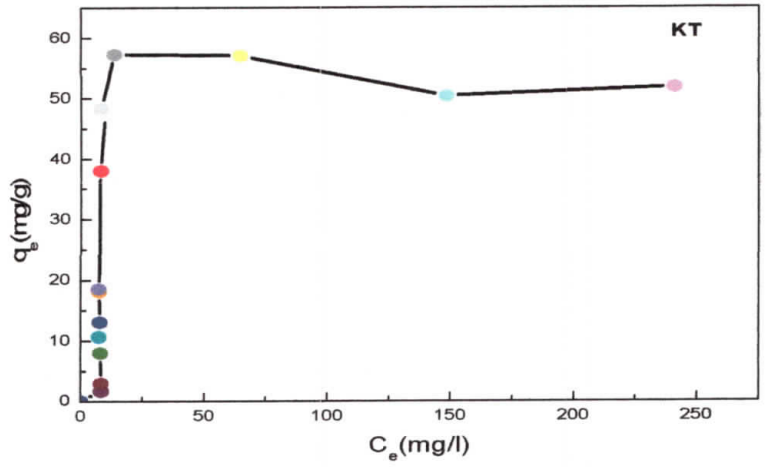


Figure III.21: Isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants à température ambiante.

III.3. Validation des modèles d'équilibres

Dans le but d'identifier le mécanisme de rétention pour les concentrations initiales, et identifier l'isotherme qui représente mieux l'adsorption de colorant étudié sur les trois adsorbants, deux modèles théoriques ont été testés sur les résultats expérimentaux obtenus, à savoir Freundlich, et Langmuir.

Les constantes d'adsorption et les facteurs de corrélation des isothermes de Langmuir, Freundlich, évalués à partir des tracés sont énumérées dans le tableau III.9

Il apparait à travers ces résultats que la valeur du coefficient de corrélation R^2 obtenu avec la linéarisation de Freundlich est supérieure à celle trouvée pour Langmuir pour les deux adsorbants (CAC et KT), ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par le modèle de Freundlich. Par contre, l'isotherme de Langmuir décrit bien l'adsorption du VM sur l'adsorbant CAB ($R^2 > 0.9$ et $0.014 < R_L < 0.868$).

Tableau III.9 **:** Paramètres caractérisant les modèles d'adsorption de colorant VM sur les trois adsorbants.

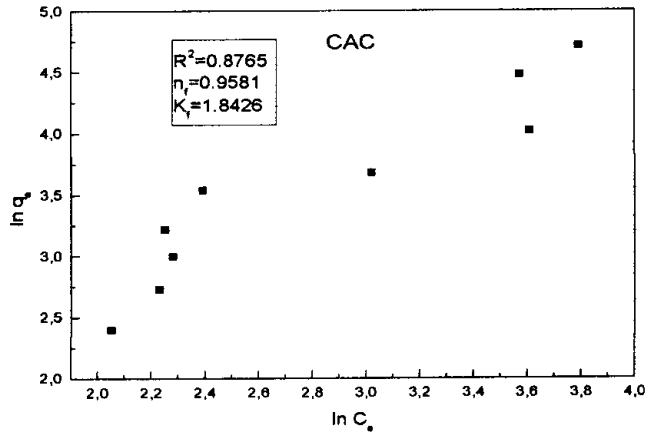
Adsorbant	Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich			Modèle de Temkin		
	$q_{m,cal}$ (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2	K_F (mg/l)	n_F (l/mg)	R^2	B	K_T	R^2
CAC	101.62	0.022	0.6708	1.8426	0.9581	0.8765	12.67	0.352	0.67
KT	99.30	0.010	0.0909	5.540	2.1418	0.2417	10.90	1.05	0.367
CAB	88.105	0.030	0.9209	2.003	1.2788	0.5048	17.13	0.312	0.70

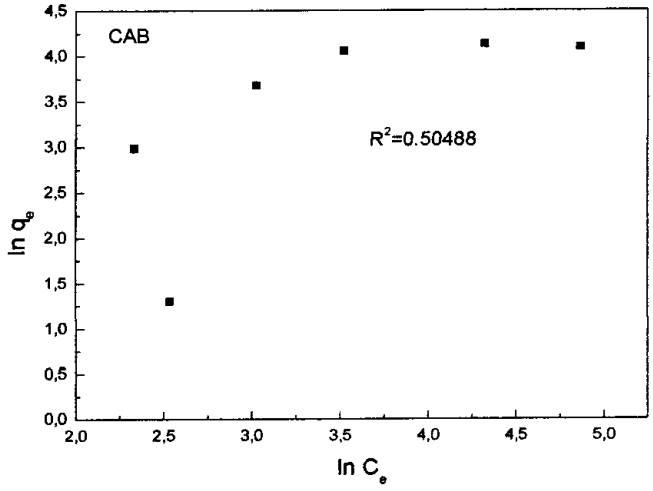
On se basant sur les coefficients de corrélation, présentés dans le tableau III.8, on peut dire que :

Pour le CAC et le KT le modèle de Freundlich (figure III.22), décrit mieux l'isotherme d'adsorption du VM, avec un coefficient de corrélation (R^2) qui s'approche a l'unité et une constante de Freundlich (n_F) compris entre 0 et 1, les valeurs varient d'un adsorbant à l'autre, elles dépendent du couple adsorbat/adsorbant. L'efficacité d'un adsorbant est d'autant plus élevée que le coefficient $1/n_F$ est petit. On a donc le classement suivant :

KT >CAB> CAC

Pour l'adsorbant CAB le modèle de Langmuir est le modèle qui décrire l'adsorption de colorant cationique avec un coefficient de corrélation $R^2>0.9$ et $0.526<R_L<0.1$





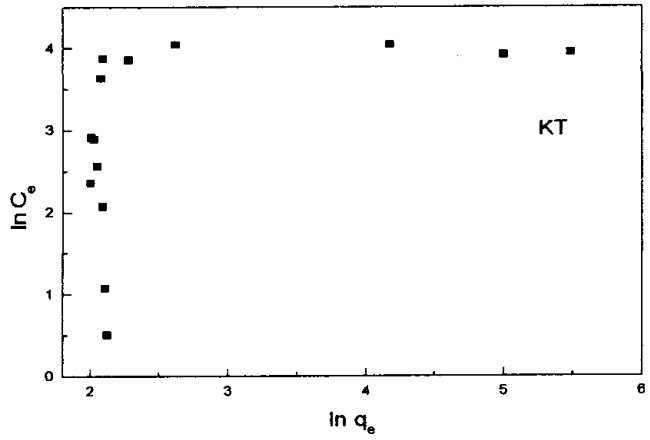


Figure III.22 : Linéarisation de modèle du Freundlich

Conclusion générale

Conclusion générale

Le présent travail avait deux objectifs principaux :

- Le premier a été la valorisation d'un déchet agricole pour la préparation de deux charbons actifs (CA-600 et CAB). Ce déchet naturel, rentre dans la gamme de produits ligno-cellulosiques abondants et bons marché.
- Le second a porté sur une étude comparative des performances des deux adsorbants préparés (CA-600 et CAB) pour l'élimination des deux polluants organiques (acide acétique et le vert de méthyle) en solution aqueuse avec deux autres adsorbants, le charbon actif commercial (CAC) et le Kaolin de Tamazert (KT).

Les résultats de notre étude ont révélé que :

Caractérisation physico-chimiques

- La caractérisation par IR montre que les trois adsorbants ont des groupements fonctionnels variant.
- Les images du MEB montrent que les trois adsorbants (CAC, CA-600 et CAB) ont une structure poreuse mais le Kaolin (KT) présente une texture macroporeuse.
- L'analyse texturale par BET du CAC montre une surface spécifique de l'ordre de 908 m^2/g et du KT est de 61.384 m^2/g.

Adsorption de l'acide acétique

- La capacité d'adsorption varie proportionnellement avec l'augmentation de la dose d'adsorbants.
- La vitesse d'agitation et l'ajout de NaCl ont une faible influence sur l''adsorption de l'acide acétique
- La cinétique d'adsorption a été du pseudo deuxième ordre pour les trois adsorbants.
- Les isothermes d'adsorption de l'acide acétique sur le CAC, KT sont de type L et sur le CA-600 est de type H.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a été de manière satisfaisante, par le modèle de Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées de l'acide acétique sur le CAC, KT et CA-600.
- Les conditions optimales de l'adsorption de l'acide acétique nous ont montré que le taux d'adsorption du CA-600 est plus important que celui du CAC et du KT

Conclusion générale

Adsorption de colorant vert du méthyle

- La capacité d'adsorption varie proportionnellement avec l'augmentation de la dose d'adsorbants.
- Le pH de la solution a une influence sur l'adsorption du vert de méthyle sur le CAC et le CAB et une faible influence pour le KT
- Les isothermes d'adsorption du vert de méthyle sur le CAC, KT et CAB sont de type S.
- La modélisation des isothermes d'adsorption a été de manière satisfaisante, par le modèle de Freundlich dans la gamme des concentrations étudiées du vert de méthyle sur le CAC, KT et par le modèle de Langmuir dans la gamme des concentrations étudiées sur le CAB.
- Les conditions optimales de l'adsorption du vert de méthyle nous a montré que le taux adsorption du CAB est plus important que celui du CAC et du KT.

Au final, Cette étude a montré que la coquille de fruit, déchets naturels, pourrait être valorisée potentiellement pour l'élimination des deux polluants (acide acétique et le vert de méthyle) en solution aqueuse et peut aussi concurrencer les adsorbants couteux.

Perspectives

Vue les résultats encourageantes obtenue avec les deux charbons préparé (CA-600 et CAB), nous trouvons judicieux de proposer les perspectives suivantes pour compléter ce travail :

- Une caractérisation textural pour déterminer la surface spécifique (BET).
- Une activation chimique du résidu par d'autres agents chimiques actifs (acide et sel).
- Une étude d'adsorption d'autres polluants (colorant anionique, métaux lourds…).

Références bibliographiques

Références bibliographie

[1] M. AUTA, B.H. HAMEED .CHITOSAN–CLAY composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue. Chemical Engineering Journal 237 (2014) 352–361.

[2] mémoire présente en vue de l'obtention du diplôme de magister en chimie étude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux.

[3] A. DOUADI, Contribution à l'analyse qualitative et quantitative de quelques polluants organiques dans les eaux usées de la région de Ouargla, Mémoire de magister, Université de

Ouargla, 2-26p, 2002

[4] Article écrit par Patrick BOURRINET, François RAMADE, Martine RÉMOND-GOUILLOUD,

[5] ZELLA, D. SMADHI, L'eau la gouvernance et l'éthique, Office des publications universitaires, p 9-11, Ed 2006

[6] A. RODRIGEZ-GRACIA, Etude de la congélation comme technique de traitement des eaux : applications spécifiques, Thèse de doctorat, L'institut National Des Sciences Appliquées de Toulouse, L'université de Toulouse, France, p9-10-11, 2004

[7] F. REJSEK, Analyse des eaux aspects réglementaires et techniques, Edition Centre régional de documentation pédagogique d'aquitaine France, p71-72-73-165-166-204-206-209-211-, 2002

[8] A.AISSAOUI, « Evaluation de niveau de contamination des eaux de barrage hammam grouz de la région de oued Athamnia de la (wilaya de Mila) par les activités agricoles », mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzo, (2013)

[9] EMILIAN KOLLER, « Traitement de pollutions industrielles »,2d, (2004).

[10] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).

[11] BOUACHERINE SOUHEILA, élimination des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Magister , université Mohamed chérif messaadia –Souk-ahras, 2013

[12] Y.NOUARA, Etude de l'adsorption des composé phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydrox-apatite et charbon actif, université Mouloud Mammeri-Tizi Ouzou, 2012.

[13] J. Hur and M. A. Schlautman, J.Coll.Int. Sci., 264, 313-321, 2003.

[14] J. Hizal, and R. Apak, App. Cla.Sci., 32, 232-244, 2006.

[15] J.Hur and M. A. Schlautman , J. coll. Inter. Sci., 277, 264-270, 2004.

[16] M.ALIOUA ET L.MESSADI, Contribution a l'élimination d'un polluant organique par adsorption sur une ardoise local : étude comparatif avec le charbon actif commercial, mémoire de Master, université Mohamed Seddik ben Yahia-Jijel 2015.

[17] S.BOURAOUI, S.HADNINE, Valorisation du Kaolin de tamezert traité pour la décoloration des eaux par adsorption : comparaison avec la zéolithe, mémoir de Master, Université de Mohamed Ben Yahia –Jijel, 2011.

[18] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. Journal of Colloid and Interface

Science 409 (2013) 112–122.

[19] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait. Adsorption characteristics of brlliant green dye on kaolin, Hazard. Mater. 161 (2009) 387-395.

[20] BOUSNOUBRA IBTISSEM, «étude comparative de la photo-dégradation du vert de méthyle par divers procèdes photochimiques en milieu aqueux », mémoire de magister, université Mentouri-Constantine, 2010.

[21] M. Cole, C.R.A.Paris, 272D, 1216-1218 ,1971.

[22] K. P. Singh, D. Mohan, G.S.Tondan, D. Gosh, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 1965–1976,

2003.

[23] BOUACHERINE SOUHEILA « Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée » mémoire de Magister, 2013 université Mohamed Chérif Messaadia –Souk-Ahras

[24] AKSAS HAMOUCHE « étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels »thèse de doctorat, université M'Hamed bougera-Boumerdes, 2013.

[25] Jin, Y. and K.H. Row, "Adsorption Isotherm of Ibuprofen with Molecular Imprinted Polymer", Korean J. Chem. Eng., Vol.22, No.2, pp.264-267 (2005).

[26] Karadag D (2007). Modeling the mechanism, equilibrium and k inetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified

[27] F. Colak, N. Atar, A. Olgun. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by Paenibacillus macerans: kineti, thermodynamic and equilibrium studies, Chem. Eng. J. 150 (2009) 122-130.

Annexe

Etude de l'adsorption de l'acide acétique

Etude paramétrique

Effet de la concentration initiale et le temps de contact

Tableau 1 : Cinétique d'adsorption de l'acide acétique avec le CAC

C_0=340 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	29.13	38.73	43.53	43.53	43.53	43.53	43.53	43.53
C_0=600 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	30	36	54	54	54	54	54	54
C_0=800 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	38.46	78.84	96.15	96.15	96.15	96.15	96.15	96.15
C_0=1000 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	48.09	76.93	134.61	134.61	134.61	134.61	134.61	134.61

Tableau 2 : Cinétique d'adsorption de l'acide acétique avec le KT

C_0=300 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	2,5	2,9	5,775	5,775	5,775	5,775	5,775	5,775
C_0=600 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	7,225	12,98	14,42	14,42	14,42	14,42	14,42	14,42
C_0=800 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	9,615	12,5	15,38	15,38	15,38	15,38	15,38	15,38
C_0=1000 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	14,925	20,675	22,125	22,125	22,125	22,125	22,125	22,125

Tableau 3 : Cinétique d'adsorption de l'acide acétique avec le CA-600

C_0=300 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	173,1	178,9	184,7	184,7	184,7	184,7	184,7	184,7
C_0=600 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	138,47	150	196,16	196,16	196,16	196,16	196,16	196,16
C_0=800 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	165,4	205,8	205,8	205,8	223,1	223,1	223,1	223,1
C_0=1000 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60	90
	q_t(mg/g)	100	163,46	203,8	203,8	203,8	203,8	203,8	203,8

Effet de masse d'adsorbant

Tableau 4 : Effet de la masse d'adsorbant

Masse (g)	0,05	0,1	0,2	1	1,5	2
%(CAC)	12	12	27	71	80	89
%(KT)	3,85	3,85	8,65	9,61	10,57	12,5
%(CA-600)	48,08	85,58	85,58	85,58	85,58	85,58

Effet de la vitesse d'agitation

Tableau 5 : Effet de la vitesse d'agitation

Vitesse (rpm)	300	500	600	800	950
%(CAC)	10	12	15	15	15
%(KT)	1,92	3,84	3,84	3,84	3,84
%(CA-600)	42,3	42,3	45,19	46,15	47,11

Effet de la force ionique

Tableau 6: Effet de la force ionique

Masse NaCl (g)	0,01	0,03	0,05	0,1	0,2
%(CAC)	14	15	15	15	15
%(KT)	0,96	2,88	5,76	5,76	5.76
%(CA-600)	37,5	45,19	48,07	48,07	48,07

Effet de la température

Tableau 7 : Effet de la température

	CAC			**KT**			**CA-600**		
T (°C)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
%	15	17	20	0,96	0,96	1,92	18,26	50	52

Etude des isothermes d'adsorption

Tableau 8 : Isotherme d'adsorption de l'acide acétique sur les trois adsorbants

CAC	**C_e (mg/l)**	72	180	360	750	1140	1524	1680	1800
	q_e(mg/g)	6,5	10	20	25	30	38	60	100
KT	**C_e (mg/l)**	69,2	357,6	519,9	738,4	1125	1326,92	1442,3	1788
	q_e(mg/g)	3,95	10,6	8,625	15,4	25,97	28,37	32,25	53
CA-600	**C_e (mg/l)**	23,07	144,23	207,69	288,46	375	490,38	1067,31	1701,9
	q_e(mg/g)	88,46	127,88	146,15	155,77	162,5	154,81	166,34	149,05

Etude de l'adsorption du colorant vert de méthyle sur les trois adsorbants

Effet de la concentration initial et le temps de contact

Tableau 11 : Cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur le CAC

C_0=20 mg/l	**t(min)**	3	6	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	5,7	3,75	2,12	2,87	2,27	2,42
C_0=50 mg/l	**t(min)**	3	6	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	10,5	14,32	13,64	16,33	16,09	17,31
C_0=80 mg/l	**t(min)**	3	6	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	10,37	19,02	16,2	19,17	20,01	19,17

Tableau 12 : Cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur le KT

C_0=20 mg/l	**t(min)**	3	6	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	3,595	3,81	3,67	3,555	3,56	3,595	3,86	3,857
C_0=50 mg/l	**t(min)**	3	6	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	10,77	10,83	10,79	10,83	10,89	10,725	10,76	10,95
C_0=80 mg/l	**t(min)**	3	6	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	17,99	18,35	18,43	18,18	18,125	18,37	18,43	18,25

Tableau 13 : Cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur le CAB

C_0=20 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	3,15	4,45	5,65	6,49	8,2	8,83	9,42
C_0=50 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	33,86	39,2	40,72	40,17	40,77	40,64	40,61
C_0=80 mg/l	**t(min)**	5	10	15	20	30	40	60
	q_t(mg/g)	35,55	41,97	45,73	49,94	55,5	60,38	63,37

Effet de la masse de l'adsorbant

Tableau 14 : Effet de la masse d'adsorbant

CAC	**Masse (g)**	0,025	0,035	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25	0,4
	%	75,57	86,58	87,3	88,16	89,5	91,04	88,16	90
KT	**Masse (g)**	0,1	0,2	1	1,5	2	-	-	-
	%	86,98	88,18	87,61	87,02	87,78	-	-	-
CAB	**Masse (g)**	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	1	1,5	2
	%	69,33	66,43	59,72	57,02	59,41	59	59	59

Effet de la température

Tableau 15 : Effet de la température

	CAC			**KT**			**CAB**		
T (°C)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
%	82.81	85.18	86.32	88,77	87,18	86,81	42,05	50,69	53,82

Effet de la température

Tableau 16 : Effet de la température

	CAC			KT			CAB		
T (°C)	20	30	40	20	30	40	20	30	40
%	82,81	85,18	86,32	88,77	87,18	86,81	42,05	50,69	53,82

Effet du pH

Tableau 17 : Effet du pH

CAC	**pH**	2.45	4.81	6.42	8.14	9.5
	%	85.7	86.7	75.01	69.06	64.7
KT	pH	2.44	4.12	6.36	8.16	9.42
	%	90.4	89.33	88.25	88.02	85.98
CAB	**pH**	2.39	4.52	6.48	8.59	10.11
	%	18.71	15.08	13.91	12.41	54.27

Etude des isothermes d'adsorption

Etablissement de type d'isotherme d'adsorption du vert de méthyle sur les trois adsorbants :

Tableau 18 : Isotherme d'adsorption du vert de méthyle sur les trois adsorbants

CAC	**C_e (mg/l)**	4,85	7,35	7,5	8,33	7,84	9,3	9,8	9,56	11,02	20,57	**56.09**	88.85	111.33	-
	q_e (mg/g)	0,075	1,325	3,75	5,835	11,08	15,35	20,1	25,22	34,49	39,71	36.95	35.57	44.33	-
KT	**C_e (mg/l)**	8,34	8,22	8,07	7,37	7,75	7,56	7,42	7,95	9,73	8,09	13,69	64,83	148,14	240,85
	q_e (mg/g)	1,665	2,945	7,9825	10,6575	13,0625	18,11	18,51	38,0125	47,5675	48,38	57,26	57,03	50,37	51,83
CAB	**C_e (mg/l)**	12,6	10,3	20,62	33,85	75,18	129,43	183,22	-	-	-	-	-	-	-
	q_e (mg/g)	3,7	19,85	39,68	58,075	62,45	60,28	58,39	-	-	-	-	-	-	-